



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

VÝZKUM INTERKALAČNÍCH VLASTNOSTÍ
ZÁPORNÝCH ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ

STUDY OF INTERCALATION PROPERTIES OF NEGATIVE ELECTRODE MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Jozef Minda

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2020

Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Ing. Jozef Minda

ID: 136892

Ročník: 3

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Výzkum interkalačních vlastností záporných elektrodoých materiálů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s lithium-iontovými akumulátory, jejich charakteristickými vlastnostmi, operačním principem a využitím v konvenčních aplikacích. Kladte důraz na zápornou elektrodu (anodu) v lithium-iontových a sodno-iontových akumulátorech. Prostudujte elektrochemické vlastnosti přírodního grafitu a sodného titanátu (NaTiO). Porovnejte a zhodnoťte elektrochemické vlastnosti těchto materiálů, především jejich difuzní koeficienty stanovené technikou elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). Posuďte vliv těchto parametrů na vlastnosti záporné elektrody.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 8.6.2020

Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Bakalárska práca sa zaoberá výskumom v oblasti interkalačných vlastností záporných elektródových materiálov pre lítium-iónové a sodno-iónové akumulátory. Zameraním predkladanej práce sú kinetické aspekty spojené s difúziou lítia v grafitických záporných elektródových materiáloch a sodíka v titaničitanových materiáloch vo vzťahu k elektrochemickým parametrom. Vzájomným porovnaním materiálov z pohľadu kinetických vlastností vyjadrených prostredníctvom difúzneho koeficientu s využitím elektrochemickej impedančnej spektroskopie v stave základného materiálu a po vytvorení pasívnej vrstvy na elektróde je možné určiť aplikačné možnosti daných materiálov a súvislosti s elektrochemickými parametrami. V práci je vypracovaný návrh postupu na prípravu elektród, meranie a vyhodnotenie sledovaných parametrov. Vypracovanou metodikou sú v rámci experimentálnej časti stanovené potrebné štrukturálne a elektrochemické parametre a stanovené difúzne koeficienty študovaných materiálov.

Kľúčové slová

záporná elektróda, lítium-iónové batérie (LIB), titaničitan sodný, elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS), difúzny koeficient, pevné rozhranie elektróda-elektrolyt (SEI), sodno-iontové baterie (SIB)

Abstract

The bachelor thesis deals with the research of intercalating properties of negative electrode materials for lithium-ion and sodium-ion accumulators. The main focus of this work is on the kinetic aspects associated with the diffusion processes of lithium in graphitic negative electrode material and sodium in titanates materials in relation to the electrochemical parameters. By comparing the materials in terms of kinetic properties expressed by the diffusion coefficient with using of electrochemical impedance spectroscopy in the state of the base material and after creating the passive layer on the electrode, it is possible to determine the application possibilities of the materials and the dependence on the electrochemical parameters. In the thesis is designed a procedure for electrodes preparation, measurement and evaluation of monitored parameters. Within the experimental part, the structural and electrochemical parameters and diffusion coefficients of the studied materials are determined by the proposed method.

Keywords

negative electrode, lithium-ion batteries (LIB), sodium titanate, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), diffusion coefficient, solid-electrolyte interphase (SEI), sodium-ion batteries (SIB)

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA

MINDA, Jozef. *Výzkum interkalačních vlastností záporných elektrodových materiálů*. Brno, 2020. 68 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich. Ph.D.

Prehlásenie autora o pôvodnosti diela

Jméno a příjmení studenta: *Jozef Minda*

VUT ID studenta: *136 892*

Typ práce: *Bakalárska práca*

Akademický rok: *2019/20*

Téma závěrečné práce: *Výzkum interkalačních vlastností záporných elektrodových materiálů*

„Prehlasujem, že som svoju bakalársku prácu na tému Výskum interkalačných vlastností záporných elektrodových materiálov vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce. Ako autor uvedenej bakalárskej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto bakalárskej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, predovšetkým som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomí následkov porušenia ustanovení § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. dielu 4 Trestného zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 08. 06. 2020

.....

podpis autora

POĎAKOVANIE

Vyjadrujem vďaku vedúcemu bakalárskej práce Ing. Jiřímu Libichovi, Ph.D., za odborné vedenie, veľkú pomoc pri prevádzaní experimentov, trpezlivosť, cenné rady a pripomienky pri spracovávaní tejto bakalárskej práce.

V Brně dne: 08. 06. 2020

.....

podpis autora

Obsah

1	Úvod	1
2	Elektrochemické články	3
2.1	Typy elektrochemických článkov	3
2.1.1	Batéria	4
2.1.2	Akumulátor	4
2.1.3	Palivový článok	4
2.2	Základné elektrochemické princípy	5
3	Lítium-iónové batérie	7
3.1	Historická perspektíva	8
3.2	Charakteristické vlastnosti LIB zdrojov	9
3.2.1	Výhody LIB	10
3.2.2	Nevýhody LIB	11
3.3	Elektrochemické princípy LIB	11
3.3.1	Elektródové reakcie	12
3.3.2	Vrstva SEI	14
3.4	Elektródové materiály pre LIB	17
3.4.1	Katódové materiály	17
3.4.2	Anódové materiály	19
3.5	Hodnotenie elektrochemických vlastností článkov	27
3.5.1	Stanovenie difúzneho koeficientu elektrochemicky	27
3.5.2	Elektrochemická impedančná spektroskopia	28
3.5.3	Galvanostatické cyklovanie s obmedzeným potenciálom	33
4	Ciele práce	34
5	Experimentálna časť	35
5.1	Prístroje a pomôcky	35
5.2	Použité materiály	35
5.3	Postup prípravy elektród	35
5.4	Metodika merania	36
5.5	Meracie metódy a vyhodnotenie výsledkov	36
5.6	Analýza geometrie a povrchu častíc pomocou SEM a BET	40
5.6.1	Častice prírodného grafitu 280H	41
5.6.2	Častice Na_xTiO_2	42
5.7	Elektrochemické merania elektródových materiálov	43

5.7.1	Meranie elektródy s časticami grafitu 280H.....	45
5.7.2	Meranie elektródy s časticami Na_xTiO_2	46
6	Zhodnotenie výsledkov	49
6.1	Elektrochemické charakteristiky elektródových materiálov	49
6.2	Výpočet difúzneho koeficientu	53
6.3	Porovnanie elektródových materiálov.....	55
7	Závery.....	57
	Zoznam použitej literatúry	58
	Zoznam skratiek a symbolov.....	65
	Zoznam obrázkov.....	66
	Zoznam tabuliek	68

1 ÚVOD

Moderná spoločnosť funguje na vysokej úrovni automatizácie, komunikačných technológií, riadiacich a rozhodovacích systémov.

Pokročilé počítačové systémy umožňujú výrazné zefektívnenie každodenných procesov a činností. Implementácia počítačových prvkov do spoločnosti vyžaduje obrovské množstvo rôzneho hardwarového vybavenia a elektroniky. Prevádzka týchto systémov vyžaduje zdroje energie, ktoré pre rôznorodosť hardwaru a technickú nedostupnosť veľmi často neumožňujú pripojenie do spoločných energetických sietí. Veľké množstvo zariadení potrebuje nezávislé zdroje energie – batérie. Ďalším dôvodom pre masovú výrobu a výskum v oblasti batérií je súčasný rozvoj dopravy, kde nastáva odklon od tradičných pohonných systémov založených na energii získavanej spaľovaním fosílnych palív smerom k elektrickému pohonu [1]. Elektrické články s vysokou hustotou energie, stabilitou, životnosťou, možnosťou efektívneho dobíjania a ekológiou sú predmetom výskumov, pričom tieto požiadavky nie sú zďaleka vyčerpujúce a často protichodné. V súčasnosti sú vďaka technickým parametrom – vysoká špecifická energia, životnosť, veľmi nízka úroveň samovybíjania považované za najlepšie prenosné elektrické zdroje, batérie systému Li-ión (lítium-iónové batérie, LIB) [2,3]. Vďaka svojim vlastnostiam sa LIB stali najvýznamnejším zdrojom elektrickej energie v spotrebnej elektronike [4,5]. Veľký záujem je venovaný týmto zdrojom aj s ohľadom na nutnosť zdrojov vysokej energetickej hustoty pre aplikácie vo vozidlách s elektrickým pohonom [6,7]. Úloha LIB v spoločnosti je ešte širšia, pre potreby udržateľných energetických zdrojov sa predpokladá zapojenie LIB ako zdrojov pre skladovanie energie z fotovoltaiických zariadení, pri prechode z vyčerpatelných zdrojov energie na nevyčerpatelné ekologické zdroje [8].

Zvyšovanie objemovej hustoty energie je dosahované optimalizáciou dizajnu článkov, možnosťami syntetickej chémie kontrolovať veľkosť a morfológiu aktívnych častíc, usporiadaním prúdových kolektorov. Tento prístup už dosahuje svoje limity, dizajnovanie pre aplikácie v elektromobiloch bude vyžadovať nové stratégie [3].

V súčasnosti dostupné LIB sú stále vzdialené od požiadaviek kladených na zdroje elektrických vozidiel v rámci ich masového použitia. Dôvody sú nemonotónna spotreba energie (energetické špičky apod.), časté zmeny počas procesu vybíjania, ktoré majú za následok nebezpečenstvo pre batériu samotnú a predstavujú bezpečnostné riziká [9]. Jedným z možných riešení problému je spojenie LIB so superkondenzátorom s podobnou architektúrou, ale lepším životným cyklom a hustotou energie, ktorá môže byť poskytnutá pri zlyhaní batérie [9]. Druhou možnosťou zlepšenia vlastností LIB je vývoj na materiálovej úrovni. Riešením sú elektródové materiály, ktoré majú krátke difúzne dĺžky, vysoké mechanické pevnosti, vysoký pomer povrchu k ostatným rozmerom s úplne exponovanými aktívnymi povrchmi [10–13]. LIB batérie pozostávajú zo 4 základných prvkov vyžadujúcich rôzne materiály s vhodnými funkčnými vlastnosťami, sú to anóda, katóda, separačná membrána a roztok elektrolytu. Materiály používané na výrobu anód sú na báze kovového Li [14], grafitického uhlíka [15], tvrdého uhlíka [16], syntetického grafitu [17], titanitanu lítneho (LTO) [18] a materiálov na báze Si [19]. Medzi používané katódové materiály patria spinely lítia a oxidu manganičitého (LMO) [20], oxidu kobaltito-lítneho (LCO) [21], FeS_2 [22], V_2O_5 [23] LiNiCo oxidu manganičitého (NMC) [24] LiFe fosforečnany [25] a vodivé polyméry [26,27]. Elektrolyty LIB obsahujú materiály ako LiPF_6 [28,29], LiClO_4 [30,31], LiAsF_6 [32] LiCF_3SO_3 [33] a ďalšie zložky, ktoré zahŕňajú spojivá, retardéry horenia, gélové prekursor a elektrolytické rozpúšťadlá [34].

Kombináciou, vývojom a dizajnovaním materiálov sú dosahované špičkové parametre LIB zdrojov. Avšak neustály rozvoj technológií nároky radikálne zvyšuje. Na vývoj LIB nepostačujú iba empirické znalosti, aj keď tie sú vo veľmi komplikovaných systémoch stále nenahradiťelné. Vplyv jednotlivých faktorov je potrebné a žiadúce vyhodnocovať s ohľadom na výsledné parametre zdroja aj kvantitatívne a vzájomne ich porovnávať. Metódou vhodnou pre elektrochemickú charakterizáciu zdrojov je elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) [35]. Pomocou EIS je možné študovať stav nabitia LIB (state of charge, SOC) [8], hodnotiť materiály elektród napr. grafitové elektródy [36–39], kombinácie elektród opačnej polarita [40], sledovať difúzne procesy iónov v LIB zdrojoch v pevnej fáze [41] a modelovať elektrochemické správanie systému systému LIB [42].

Predkladaná práca sa zaoberá elektrochemickou charakterizáciou pripravených anódových materiálov pre LIB zdroje a ich alternatívou v SIB zdrojoch, z pohľadu difúzných dejov v základných elektródových materiáloch a vrstve SEI s využitím metódy EIS.

2 ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

Termodynamika je odbor, ktorý pojednáva o uskutočniteľnosti, smere a podmienkach, za ktorých prebiehajú fyzikálne-chemické deje.

Druhý termodynamický zákon, hovorí o smerovaní systémov, v ktorých sa deje odohrávajú, najpravdepodobnejším konečným stavom systému je stav rovnováhy tj. stav systému s minimálnou energiou. Každý dej všeobecne, konkrétne napr. chemické reakcie po určitom vývoji systému dosiahne stav minimálnej energie. Prvý termodynamický zákon, hovorí o možnosti systému konať prácu pri zmene vnútornej energie tohto systému a pripúšťa možnosť premeny foriem energie napr. chemickej na elektrickú. Posledný fakt možno využiť na konanie užitočnej práce, využiť chemickú energiu systému a premeniť ju na energiu elektrickú. Týmto premenami a vzájomnými vzťahmi medzi spomínanými formami energie sa zaoberá elektrochémia. Systém, v ktorom sú podmienky na takúto transformáciu energie splnené sa nazýva **elektrochemický článok**.

Elektrochemickým článkom sa rozumie systém zostavený z dvoch elektród, vodičov s elektrónovou vodivosťou – vodičom prvého druhu (kovové vodiče), ktoré sú v kontakte s elektrolytom, vodičom s iónovou vodivosťou – vodič druhého druhu (ide o roztok, kvapalinu alebo pevnú látku). Konkrétna elektróda v styku s elektrolytom tvorí **poločlánok**. Medzi elektródou a elektrolytom vzniká medzifázové rozhranie elektróda/elektrolyt. Rozdiel potenciálov na medzifázovom rozhraní sa nazýva **elektródový potenciál**. Elektródový potenciál nie je možné prakticky merať, meraniu prístupný je rozdiel potenciálu medzi dvoma elektródami tzn. napätie elektrochemického článku tvoreného dvoma poločlámkami. Termín poločlánok má svoj význam vzhľadom k elektrochemickej funkcii článku. Dva poločlánky spolu vytvárajú neoddeliteľný tzv. redoxný pár. Ide o elektrochemický systém, v ktorom dochádza k výmene elektrónov prostredníctvom oxidačno-redukčných reakcií. Oxidačná polreakcia je reakcia pri ktorej dochádza k uvoľneniu elektrónov a zvyšovaniu oxidačného stavu atómov, redukčná polreakcia je reakcia, pri ktorej sa elektróny spotrebúvajú a oxidačný stav atómov sa znižuje. Oxidačné deje prebiehajú na anóde a redukčné na katóde. Súhrnnú elektrochemickú reakciu článku možno všeobecne zapísať rovnicou:



kde Redukovadlo₁ je redukčné činidlo tj. látka, ktorá podporuje redukciu a sama sa odovzdaním elektrónov oxiduje na produkt Oxidovadlo₁, Oxidovadlo₂ je oxidačné činidlo tj. látka podporujúca oxidáciu a sama sa prijatím elektrónov redukuje na Redukovadlo₂ [43,44].

2.1 Typy elektrochemických článkov

Z fyzikálnej chémie sú podľa smeru ich priebehu známe dva druhy dejov a to tie, ktoré prebiehajú samovoľne a smerujú do rovnováhy (procesy samovoľné) alebo tie, ktoré sa vplyvom externých podmienok od rovnováhy „odkláňajú“, prebiehajú nesamovoľne (nesamovoľné procesy).

Termodynamická stavová veličina, ktorá popisuje smerovanie termodynamického deja vzhľadom k rovnovážnemu stavu systému sa nazýva zmena Gibbsovej energie ΔG . Pre samovoľný proces, ktorý smeruje do termodynamickej rovnováhy platí podmienka:

$$\Delta G \leq 0 \quad (2.2)$$

Kritérium nesamovoľného deja je naopak zvyšovanie Gibbsovej energie, platí podmienka:

$$\Delta G > 0 \quad (2.3)$$

Elektrochemický článok, ktorého chemický dej je vyjadrený rovnicou (2.1) je príkladom termodynamického systému, kde môžu prebiehať procesy samovoľne, tj. systém koná prácu a smeruje do rovnováhy, takto fungujúci článok sa nazýva **galvanický článok** (generuje elektrický prúd). V opačnom prípade sa práca na systéme koná, je vynútená aplikovaným vonkajším elektrickým napätím, procesy sú nesamovoľné a takýto článok sa nazýva **elektrolytický článok**. Galvanický článok možno rozdeliť na článok chemický, v systéme prebiehajú chemické reakcie a elektródy sú kvalitatívne rôzne a článok koncentračný, elektródy sú kvalitatívne totožné, ale ponorené v elektrolyte s rôznou koncentráciou vlastných iónov. Chemické reakcie, ktoré v elektrochemickom článku prebiehajú, môžu byť v každom okamihu vratné, takýto článok je vratný a môže kedykoľvek fungovať obidvoma spôsobmi ako galvanický aj ako elektrolytický, záleží len od nastavených podmienok. Tento typ sa nazýva **sekundárny článok**. V prípade významných chemických zmien počas funkcie článku, ktoré by vyžadovali neúmernú prácu na ich zvrátenie je článok považovaný za nevratný. Takýto článok funguje len jednosmerne do stavu rovnováhy a pracuje len ako galvanický, nazýva sa aj **primárny článok**.

2.1.1 Batéria

Batéria je elektrochemický článok resp. sústava dvoch alebo viacerých elektrochemických článkov vzájomne zapojených a využívaných ako zdroj elektrickej energie zo stavu nabitia do stavu vybitia. Ide teda o zdroj na jedno použitie tzn. primárny článok.

Elektrická energia je akumulovaná vo forme energie chemickej. Deje pri vybíjaní batérie sú nevratné. Batéria pracuje len pokiaľ má dostatok aktívnej hmoty. Po vybití je tento zdroj elektrickej energie trvalo znehodnotený [45].

2.1.2 Akumulátor

Akumulátor tvorí sústava elektrochemických článkov, ktoré sú zdrojmi elektrickej energie.

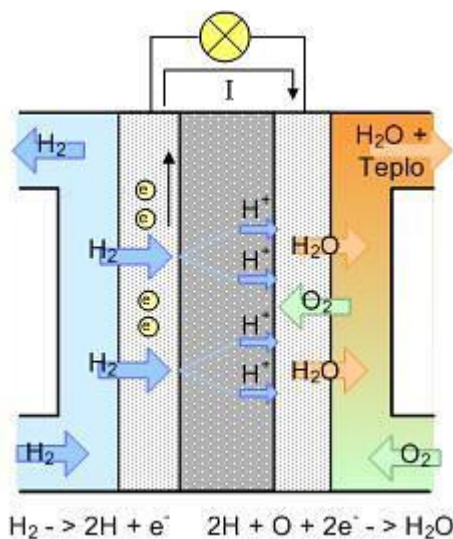
Elektrická energia je akumulovaná vo forme chemickej energie. Na rozdiel od batérií sú však vybíjacie deje vratné. Tieto zdroje sú schopné viacerých nabíjajúcich a vybíjajúcich cyklov. Na nabitie akumulátora je potrebný vonkajší elektrický prúd, ktorý reakčné produkty vzniknuté pri vybíjaní prevedie na pôvodné aktívne reaktanty. Ide teda o dobíjateľné sekundárne články. Pre akumulátory sa však v praxi zažil nie celkom presný termín batérie alebo lepšie „akumulátorové batérie“ [45].

2.1.3 Palivový článok

Posledným typom elektrochemického článku je palivový článok. Princípiálne funguje analogicky predchádzajúcim, premieňa chemickú energiu na elektrickú.

Avšak, na rozdiel od batérie a akumulátoru potrebuje pre svoju činnosť kontinuálny prívod paliva. Palivo reaguje s oxidačným činidlom. Zlúčeniny, ktoré pri reakcii vznikajú závisia od typu článku a paliva. Na anódu (napr. Pt) s katalyticky aktívnym povrchom sa privádza palivo, ktoré tu disociuje na kladné ióny (v prípade vodíka na H^+ tj. oxidačná reakcia) a elektróny. Separačná membrána alebo elektrolyt, umožňuje priechod katiónov smerom ku katóde. Elektróny anódu opúšťajú vonkajším elektrickým obvodom. Na katóde dochádza k redukcii katiónov a vzniku neutrálnych zlúčenín (H_2O pri vodíkovom článku). Chemická podstata palivového článku je zobrazená na Obr. 2.1 [46]. Medzi najbežnejšie typy

vyvíjaných palivových článkov v súčasnosti patria alkalické palivové články a palivové články s polymérnou membránou. Toto rozdelenie je podľa použitého elektrolytu. Palivové články možno rozdeliť aj podľa iných kritérií napr. použitého paliva, aktuálne však dominuje vodík [47]. Problémom týchto článkov je stále nízka energetická efektivita.



Obr. 2.1: Princíp činnosti vodíkoveho palivoveho článku [46]

2.2 Základné elektrochemické princípy

Termodynamický popis elektródových reakcií vyjadruje Nernst-Petersonov vzťah. Pre elektródový potenciál elektródy ponorenej do roztoku svojich iónov má tvar [43]:

$$E_r = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}} \quad (2.4)$$

kde E^0 je štandardný elektródový potenciál, R je univerzálna plynová konštanta, T je termodynamická teplota, z je počet vymenených elektrónov pri elektródovej reakcii, F Faradayova konštanta a a je aktivita oxidovanej resp. redukovanej formy. Štandardný elektródový potenciál vyjadruje snahu kovu oxidovať sa a uvoľňovať elektróny. Kovy obťažne podliehajúce oxidačným reakciám sú považované za ušľachtilé, konvenčne sa im priradzuje kladný potenciál. Naopak kovy ľahko sa oxidujúce sú neušľachtilé a hodnoty ich štandardných potenciálov sú záporné. Štandardný elektródový potenciál vodíkovej elektródy (standard hydrogen electrode, SHE) je za normálnych podmienok v roztoku s jednotkovou aktivitou vodíkových kationov podľa konvencie nulový. Ostatné štandardné potenciály kovov sú k nemu vzťahnuté, nejde teda o absolútne hodnoty. Štandardný elektródový potenciál redoxného páru je potom definovaný ako napätie článku v ktorom daný pár tvorí pravú elektródu a ľavou elektródou je SHE. Elektródové potenciály kovov slúžia na vzájomné porovnávanie redoxného systému. Na základe hodnôt štandardných elektródových potenciálov bola odvodená tzv. elektrochemická rada napätia kovov (Beketova rada), porovnávajúca termodynamickú „oxidovateľnosť“ resp. „redukovateľnosť“ kovov. Elektrochemická rada kovov s ich štandardnými elektródovými potenciálmi voči SHE je uvedená zostupne v Tab. 2.1 [48,49].

Tab. 2.1: Elektrochemická rada napätia kovov [48,49]

Ionizácia	Štandardný elektródový potenciál [V]
Pt \rightarrow Pt ²⁺	+1,60
Au \rightarrow Au ³⁺	+1,38
Ag \rightarrow Ag ⁺	+0,81
Cu \rightarrow Cu ²⁺	+0,35
Pb \rightarrow Pb ²⁺	−0,13
Sn \rightarrow Sn ²⁺	−0,16
Ni \rightarrow Ni ²⁺	−0,25
Cd \rightarrow Cd ²⁺	−0,40
Fe \rightarrow Fe ²⁺	−0,44
Cr \rightarrow Cr ³⁺	−0,51
Zn \rightarrow Zn ²⁺	−0,76
Mn \rightarrow Mn ²⁺	−1,10
Zr \rightarrow Zr ⁴⁺	−1,53
Ti \rightarrow Ti ²⁺	−1,63
Al \rightarrow Al ³⁺	−1,69
Mg \rightarrow Mg ²⁺	−2,37
Li \rightarrow Li ⁺	−3,04

Dostatočný rozdiel elektródových potenciálov medzi dvomi elektródami má za následok úmerné množstvo elektrónov tečúcich medzi elektródami. Tento tok elektrónov má schopnosť konať elektrickú prácu. Prácu článok koná len mimo rovnovážny stav ku ktorému, ale smeruje. Vzťah medzi chemickou energiou uloženou v článku a elektrickou energiou článkom vytvorenou je možné odvodiť z hľadiska termodynamiky. Zmena Gibbsovej energie termodynamického systému (chemická reakcia) sa rovná inej ako objemovej práci, v prípade elektrochémie práci elektrickej. Platí diferenciálny vzťah:

$$dG = -n \cdot F \cdot E \quad (2.5)$$

kde F je Faradayova konštanta udávajúca stechiometrické množstvo elektrónov ($9,6485 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$) a n je počete elektrónov vymenených pri elektródovej reakcii. Vzťah

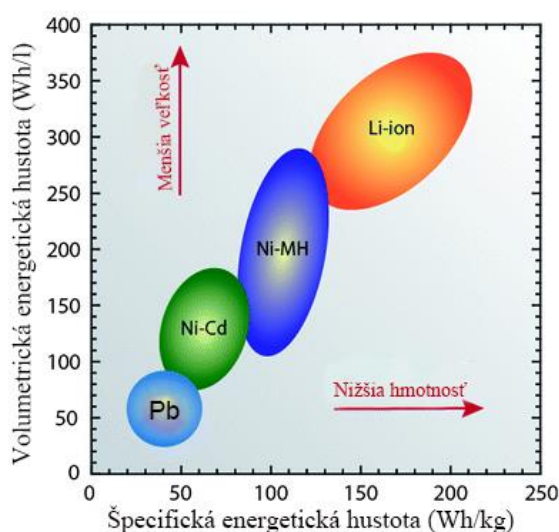
(2.5) udáva priamu závislosť medzi chemickou a elektrickou energiou a závislosť potenciálu (napätia) na chemickom zložení a stave systému. Dôsledkom rovnice (2.5) je po úpravách a rozpísaním ľavej strany s vyjadrením rovnovážnej konštanty chemickej rovnice, Nernstova-Petersonova rovnica vyjadrená vzťahom (2.4).

Napätie článku merané za bezprúdového stavu (vonkajším obvodom neprechádza elektrický prúd) sa nazýva **elektromotorické napätie článku** (EMN). Organizácia IUPAC však odporúča použitie termínu **potenciál článku**. Dôvodom je anglický názov pre elektromotorické napätie, electromotive force. z angl. force je sila, potenciálový rozdiel však za silu nemožno považovať, preto sa uprednostňuje termín cell potential, čiže potenciál článku.

3 LÍTIUM-IÓNOVÉ BATÉRIE

LIB alebo Li-iónové zdroje sú dnes často používané a najmä z aplikácií v prenosných elektronických zariadeniach veľmi známe zdroje.

Dôvody, ktoré viedli k ich masívnemu rozšíreniu spočívajú vo vysokej hustote energie vzhľadom k objemovej alebo hmotnostnej jednotke a nízkemu samovybíjaniu. Tieto vlastnosti sú dané použitím Li a jeho zlúčenín ako elektrochemického zdroja elektrónov. Li je veľmi ľahkým prvkom s atómovou hmotnosťou $A_r = 6,941 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a najľahším kovom s hustotou len $0,534 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Atómy Li majú malé rozmery, atómový polomer len 152 pm a elektrónová konfigurácia neutrálneho atómu je $1s^2 2s^1$. Veľmi nízka je hodnota Paulingovej elektronegativity 0,98 a prvej ionizačnej energie $520,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [50]. Z uvedeného vyplýva možnosť vysokej koncentrácie náboja v objeme článku, jednoduchá ionizácia atómov v základnom stave pre generáciu elektrónov a to súčasne pri nízkej hmotnosti výsledného zdroja elektrického prúdu. Veľkou nevýhodou Li je vysoká reaktivita tohto kovu. Reaktivita spôsobuje mnohé problémy elektrických článkov vedúcich často až k explozívnej reakcii, predstavuje tak bezpečnostné riziko pri využití Li v batériách. Porovnanie hustoty energie vzťahnutej na hmotnostnú a objemovú jednotku LIB voči ostatným najbežnejším elektrickým zdrojom je v diagrame na Obr. 3.1 [51].



Obr. 3.1: Diagram hustoty energie na jednotku hmotnosti a jednotku objemu pre bežné elektrické zdroje (údaje z roku 2009) [51]

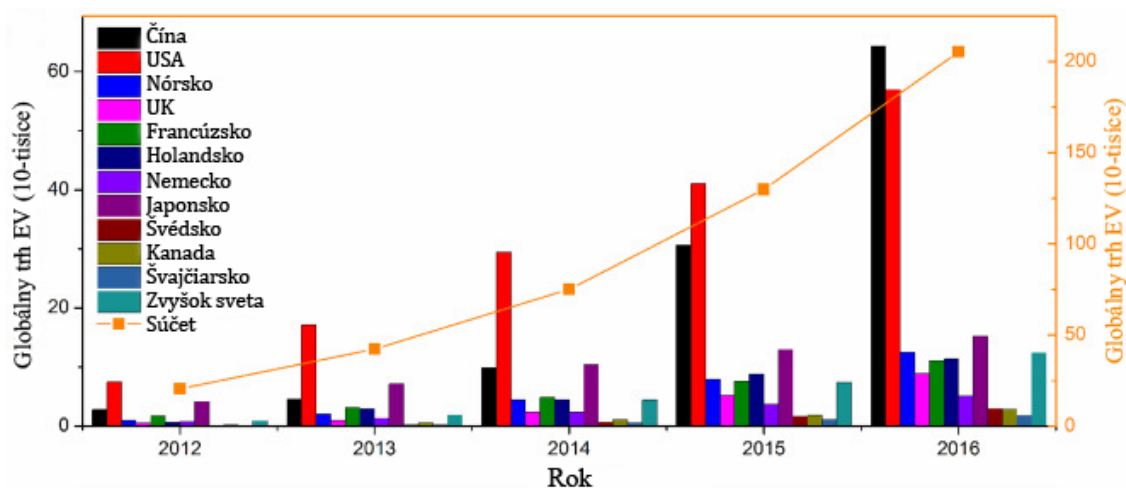
3.1 Historická perspektíva

Prvý návrh LIB bol vytvorený britským chemikom M. S. Whittinghamom v rámci práce pre firmu Exxon v roku 1970.

Whittingham experimentoval s chloridom titaničitým ako katódou (kladnou elektródou) a Li anódou (zápornou elektródou). Tento zdroj nenašiel komerčné uplatnenie najmä pre náročnú syntézu TiS_2 , jeho výslednú vysokú cenu a zároveň toxické produkty rozkladu (sulfán H_2S) [52,53]. Ďalším problémom bola vysoká reaktivita kovového Li, ktorý je samozápalný za normálnych atmosférických podmienok, predovšetkým vo vlhkom prostredí [50]. Pozornosť bola preto zameraná na zlúčeniny Li, ktoré by boli schopné uvoľňovať alebo prijímať ióny Li^+ . V roku 1973 podal A. Heller patentový návrh na batérie na báze tionylchloridu lítneho. Tieto zdroje sú dodnes využívané v rámci pomocných medicínskych zariadení a obranných systémov s dlhodobou skladovateľnosťou viac ako 20 rokov, vysokou energetickou hustotou a prevádzke za extrémnych podmienok [54]. Významným pokrokom bol objav reverzibilnej interkalácie Li^+ v grafitu a niekoľkých oxidoch v rokoch 1974-1976 v prácach Besenharda pôsobiaceho na Technickej Univerzite v Mníchove [55–57]. Vďaka interkalačným postupom bolo možné pripraviť sekundárne (dobíjateľné) LIB zdroje využívajúce zlúčeniny Li. V r. 1977 S. Basu z Pensylvánskej Univerzity vynašiel interkalačné postupy Li v grafitu. Na základe jeho práce bol v Bellových laboratóriách zostavený funkčný prototyp s interkalovaným Li v grafitu [58]. V rokoch 1979-1980 nezávisle na sebe skupina pod vedením N. A. Godshalla na Standfordskej Univerzite a J. Goodenough s K. Mizushimom na Oxfordskej Univerzite predstavili dobíjateľné Li články s napätím až 4 V s použitím oxidu kobaltito-lítneho ako kladnej elektródy (katódy) a kovového Li ako negatívnej elektródy (anódy). Prvýkrát boli použité materiály pre kladnú elektródu, ktoré boli komerčne prijateľné a dostupné. Objav ukázal nové možnosti uplatnenia LIB zdrojov [59,60]. Godshall et al. tiež dokázali, že podobné vlastnosti ako LiCoO_2 majú aj ternárne zlúčeniny Li s oxidmi prechodných kovov Mn, Fe [61]. V r. 1980 demonštroval R. Yazami reverzibilný mechanizmus elektrochemickej interkalácie Li v grafitu. V tom čase sa používané organické elektrolyty v kombinácii s grafitovými elektródami rozkladali pri nabíjaní cykle. Tento fakt významne brzdil vývoj LIB s grafitovými elektródami. Yazami použil nový prístup pevného elektrolytu a ukázal možnosť reverzibilne, elektrochemickou cestou interkalovať Li v grafitu [62]. V r. 1983 M. M. Thackeray, J. B. Goodenough so spolupracovníkmi vyvinuli spinely Mn pre materiály pozitívnych elektród. Spinely Mn sa ukázali byť vhodné materiály vzhľadom k cene, dobrej elektrónovej a iónovej vodivosti a 3D štruktúre s výbornou štruktúrnou stabilitou [63]. V r. 1985 sa výrazne zvýšila bezpečnosť článkov LIB. A. Yoshino navrhol prototyp článku s uhlíkovým materiálom, do ktorého bolo možné vložiť Li^+ ióny ako LiCoO_2 elektródu a Li_2O ako druhú elektródu, pričom obidve sú na vzduchu stabilné. Došlo tak k významnému zlepšeniu bezpečnostných aspektov spojených s LIB [64]. Následne r. 1989 J. B. Goodenough spoločne s A. Manthiramom na Texaskej univerzite v Austine dokázali, že kladné elektródy obsahujúce polyanióny dosahujú vyšších napätí ako oxidy, čo je spôsobené záporným indukčným efektom polyaniónov [65].

Prvé komerčné LIB uviedla na trh firma SONY v roku 1991 [66]. Po prvom komerčnom produkte nastal veľmi strmý nárast produkcie týchto zdrojov a zároveň sa zvýšil rozsah výskumu problematiky LIB. Prehľadovo je možné uviesť niekoľko míľnikov od prvého komerčného produktu. V r. 1996 J. B. Goodenough et al. predstavili fosforečnan železnato-lítový a ďalšie fosforečnany olivínovej štruktúry ako materiály pre kladnú elektródu [67]. V roku 2001 Z. Lu a J. Dahn podávajú patent na materiály typu NMC pre kladné elektródy, ktoré predstavujú zlepšenie v bezpečnosti a hustote energie oproti Li_2O [68]. V r. 2002 Y. M. Chiang et al. na MIT dokázali podstatne zlepšiť výkonnosť LIB zvýšením vodivosti

materiálov, dopovaním Al, Nb a Zr. Presný mechanizmus účinku týchto zložiek bol predmetom rozsiahlych diskusií. V roku 2004 dosiahla Chiangova skupina ďalšie zlepšenie výkonnosti použitím častíc LiFePO_4 s priemerom menším ako 100 nm. Povrch kladnej elektródy a jej kapacita sa tak zvýšil. Po týchto objavoch sa trh s vysokokapacitnými LIB rýchlo rozrastal a došlo aj na patentové spory medzi spoločnosťami Chiang a John Goodenough [69]. V roku 2011 už LIB zdroje predstavovali 66 % podiel na trhu sekundárnych článkov v Japonsku [70]. J. B. Goodenough, R. A. Yoshino a R. Yaza, obdržali v r. 2012 ocenenie organizácie IEEE za environmentálne a bezpečné technológie za vývoj v oblasti LIB. V r. 2014 dosahujú komerčné batérie spoločnosti Amprius kapacitu $650 \text{ Wh} \cdot \text{dm}^{-3}$ s použitím kremíkových záporných elektród [71]. V roku 2016 boli vyprodukované LIB zdroje dosahujúce celosvetovo energetickú kapacitu 28 GWh z toho v Číne 16,4 GWh [72]. Posledný záujem o LIB zdroje, nárast výkonnostných parametrov a výrobných kapacít je spojený s trendami v automobilovom priemysle. Požiadavky trhu elektrických automobilov na LIB sú enormné. Trh elektrických vozidiel (EV) korešponduje s aktuálnym nárastom objemu výroby LIB článkov, graf nárastu predaja EV v globálnom meradle a podľa štátov v 10-tisícov kusov za obdobie 2012-2016 je na Obr. 3.2 [66].



Obr. 3.2: Vývoj predajov EV na svetových trhoch v 10-tisícoch kusov [66]

3.2 Charakteristické vlastnosti LIB zdrojov

Zdroje LIB boli od počiatku vyvíjané ako akumulátory tzn. elektrochemické reakcie a mechanizmy na obidvoch elektródach musia byť vratné (pozri kap. 3.3).

Požiadavky na LIB ako vysoká hustota energie, vyšší potenciál článku apod., boli už spomínané. Na dosiahnutie požadovaných parametrov bolo vyvinuté veľké množstvo principiálne podobných systémov, ale zo širokou škálou rôznych vlastností. Nie je preto možné jednoducho charakterizovať LIB zdroj, z toho dôvodu, že je k dispozícii veľké množstvo rôznych konštrukčných riešení a materiálov, ktoré sa v mnohých aspektoch líšia. Na tomto mieste budú uvedené aspoň všeobecné kvantitatívne znaky a následne výhodné resp. nevýhodné vlastnosti LIB, ktoré možno považovať za spoločné, a to podľa najvšeobecnejšieho rozdelenia LIB zdrojov. Podstatným znakom, vzhľadom k požadovaným vysokým energetickým hustotám a vyšším potenciálom týchto LIB článkov je nutnosť použitia nevodných roztokov elektrolytov alebo pevných elektrolytov namiesto kvapalných roztokov. Soli Li sú rozpustné v éteroch alebo organických uhličitanoch, používa sa dimetyl alebo dietyléster kyseliny uhličitej (dimethyl carbonate DMC, diethyl carbonate DEC) [3].

V Tab. 3.1 [51] sú uvedené základné vlastnosti LIB zdrojov podľa obvyklého chemického zloženia, údaje sú z roku 2010.

Tab. 3.1: Špecifické parametre LIB zdrojov podľa typického chemického zloženia [51]

Parameter	LIB typ podľa katódy		
	Co	Mn	fosforečnan
Špecifická energetická hustota [$\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$]	150-190	100-135	90-120
Vnútorný odpor [$\text{m}\Omega$]	150-300 (7,2 V)	25-75 na článok	25-50 na článok
Počet cyklov (80% vybitie)	500-1 000	500-1 000	1 000-2 000
Čas rýchlo-nabíjania	2-4h	<1h	<1h
Odolnosť voči preťaženiu	Nízka. Nemožno prebijať.		
Samovybíjanie za mesiac (25 °C)	<10 %		
Napätie článku [V]	3,6	3,8	3,3
Medzné nabíjacie napätie [V/článok]	4,20		3,60
Medzné napätie pri vybití [V/článok, 1 C]	2,50-3,00		2.80
Maximálny zaťažovací prúd [C]	>3	>30	>30
Teplota nabíjania [°C]	0-45		
Teplota vybíjania [°C]	-20-60		
Požiadavky na údržbu	Nie sú vyžadované.		
Bezpečnostné požiadavky	Nevyhnutné ochranné obvody.		
Používané od roku	1991	1996	1999
Toxicita	Nízka		

3.2.1 Výhody LIB

Medzi v literatúre uvádzané výhody LIB zdrojov patria [8]:

- + Vysoká špecifická energia a výkon
- + Dlhá doba životnosti a vysoký počet nabíjaciech cyklov
- + Vysoká reverzibilita zdrojov
- + Nízke požiadavky na údržbu a nízka operačná náročnosť
- + Uspokojivý rozsah prevádzkových teplôt
- + Vysoká spoľahlivosť
- + Technologická rozmanitosť, niekoľko rôznych chemických systémov
- + Veľmi intenzívny výskum v oblasti na celosvetovej úrovni

- + Dostupné ekologické materiály
- + Primeraná rýchlosť samovybíjania
- + Rýchle dobíjanie

3.2.2 Nevýhody LIB

Negatívne vlastnosti LIB zdrojov neprevažujú nad pozitívnymi a to je dôvod stáleho nárastu záujmu o tieto zdroje, niektoré sú však významné.

Medzi negatívne vlastnosti LIB diskutované v literatúre [8] patria:

- Vysoká počiatočná cena (aktuálne stále klesá)
- Nutnosť pokročilého systému manažmentu batérie
- Bezpečnostné riziko spojené s tepelnými únikmi
- Materiálový nedostatok, najmä Ni, Co apod.
- V súčasnosti nedostatočné recyklačné postupy

3.3 Elektrochemické princípy LIB

Vratná chemická reakcia na obidvoch elektródach je prvým a najdôležitejším princípom reverzibilného sekundárneho elektrického článku.

Vratné chemické reakcie sú dvoch typov, substitučné a inzerčné. Na pevnej katóde obvykle dochádza k inzerčnej reakcii a na pevnej anóde k substitučnej reakcii aj keď je inercia možná. Elektróda, na ktorej prebieha inzerčná reakcia obsahuje chemické štruktúry (tzv. hostiteľská štruktúra, host') s elektrónovou vodivosťou, z/do ktorej môže byť pracovný kation napr. H^+ , Li^+ vložený/extrahovaný (v lit. častý termín interkalácia/deinterkalácia) vratne, cez prostredie elektrolytu a to aj pevného roztoku. Pre nevodné roztoky je mobilita H^+ veľmi nízka a preto je voľba Li^+ ako pracovného nosiča náboja v takomto prostredí výhodná.

Z pohľadu elektrochémie je nutné riešiť reverzibilný článok nezávisle, v obidvoch smeroch jeho funkcie tj. fázu vybíjania a nabíjania. V priebehu vybíjania resp. nabíjania vnútorný odpor článku R_c spôsobí zníženie resp. zvýšenie výstupného napätia článku, z hodnoty napätia nezaťažného obvodu U_{oc} na hodnotu U_v resp. U_n , pretože vo vnútri článku prechádza elektrolytom iónový prúd I_i , ktorý sa rovná prúdu tečúcemu externým obvodom I , platí [3]:

$$U_v = U_{oc} - \eta_{(q, I_i)} \quad (3.1)$$

a naopak pri nabíjaní sa zvyšuje hodnota napätia U_n potrebného pre reverzibilnú chemickú reakciu [3]:

$$U_n = U_{oc} + \eta_{(q, I_i)} \quad (3.2)$$

kde $\eta = I \cdot R_c$ je prepätie vyvolané úbytkom napätia prechádzajúcim prúdom, pričom q reprezentuje stav nabitia článku (state of charge, SOC). Percentuálne možno na základe úvah o priebehu vybíjania resp. nabíjania článku prechádzajúcim prúdom a za predpokladu konštantného prúdu vypočítať účinnosť skladovania energie článkom [3]:

$$n = \frac{\int_0^{Q_v} U_{v(q)} dq}{\int_0^{Q_n} U_{n(q)} dq} \cdot 100 \quad (3.3)$$

pričom náboj vyskytujúci sa v medziach integrálov je možné tiež vyjadriť v integrálnej forme (pri konštantnom I) v čase, prípadne „toku“ náboja podľa rovníc:

$$Q = \int_0^{\Delta t} I dt = \int_0^Q dq \quad (3.4)$$

potom je Q celkový náboj prenesený prúdom počas vybíjania resp. nabíjania vzťahnutý buď na jednotku hmotnosti v jednotkách ($\text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$) alebo na jednotku objemu ($\text{Ah} \cdot \text{l}^{-1}$). Veličina $Q_{(t)}$ vyjadruje kapacitu článku pri danom prúde I , na ktorom je závislá. Pri vysokých prúdoch je rýchlosť prenosu náboja cez rozhranie elektróda/elektrolyt difúzne limitovaná. Inercia Li medzi častice elektródy pri difúzií a pri veľkých rýchlostiach vybíjania resp. nabíjania, predstavuje vratnú stratu kapacity článku. Deje pri vybíjaní resp. nabíjaní sú za bežných prevádzkových podmienok zložitejšie. Vybíjacie a nabíjacie cykly spôsobujú vplyvom chemických reakcií (vrátane vedľajších, ktoré nie sú žiaduce) zmenu objemu elektródy na rozhraní elektróda/elektrolyt a chemický rozklad elektródy môže spôsobiť nevratnú stratu kapacity elektrochemického článku. Reakcie na rozhraní elektróda/elektrolyt vedú k tvorbe nevratnej pasívnej vrstvy (solid-electrolyte interphase, SEI) medzi elektrolytom a elektródou v počiatočných štádiách nabíjania. Táto vrstva je kvalitatívne novou fázou a tvorí ďalšie rozhranie v elektrochemickom článku. Tento stav je bežný aj u LIB zdrojov, kde je potreba s vplyvom SEI na vlastnosti článku počítať a uvažovať aj nevratnú redukcii kapacity pri cyklovaní článkov [3]. Nevratnú stratu kapacity článku je možné získať pri uvažovaní straty kapacity počas jedného nabíjacieho cyklu, relatívna Coulombická efektívnosť n_c jedného cyklu je spojená so stratou kapacity podľa vzťahu [3]:

$$n_c = \frac{Q_v}{Q_n} \cdot 100 \quad (3.5)$$

kde Q_v je náboj prenesený pri vybíjaní a Q_n náboj prenesený pri nabíjaní článku. Veľmi dôležitou a charakteristickou veličinou článku je potom cyklová životnosť, ktorá udáva počet cyklov do poklesu kapacity článku na 80 % pôvodnej hodnoty. Sledovanými elektrochemickými a elektrickými charakteristikami článkov sú aj hustota energie (špecifická a volumetrická), výstupný výkon pre daný vybíjací prúd. Energia uložená v článku v nabitom stave rovnako závisí od príslušného vybíjacieho prúdu I_v , hodnota energie je dostupná pri meraní v čase Δt do úplného vybitia článku pri konštantnom I_v [3]:

$$E = \int_0^{\Delta t} I_v \cdot U_{(t)} dt = \int_0^Q U_{(q)} dq \quad (3.6)$$

zo vzťahu je zrejmá závislosť energie alebo špecifickej hustoty energie ($\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) resp. volumetrickej hustoty ($\text{Wh} \cdot \text{l}^{-1}$) energie na prúde I_v .

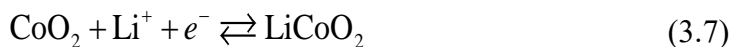
3.3.1 Elektródové reakcie

Reakcie na elektródach je potrebné riešiť v zmysle funkcie článku ako to bolo komentované v predchádzajúcej kapitole.

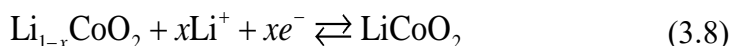
Existuje mnoho typov LIB zdrojov, kde dochádza k množstvu rôznych reakcií v závislosti od materiálu elektród a chemického zloženia elektrolytu. Základné chemické mechanizmy ako sú redoxné reakcie na elektródach, interkalačné/deinterkalačné mechanizmy a substitučné reakcie (najčastejšie prípad anódy), vedľajšie reakcie a reakcie s elektrolytom vedúce k tvorbe SEI sú spoločným znakom reakčných mechanizmov LIB. V nasledujúcom texte budú opísané mechanizmy na príklade jedného z pôvodných článkov LIB, kde je pozitívna elektróda (katóda pri vybíjaní a anóda pri nabíjaní) zložená z LiCoO_2 a negatívna

elektroda (anóda pri vybíjaní a katóda pri nabíjaní) nestechiometrická (nedaltonovská alebo Bertholldova) zlúčenina LiC_6 . V tomto článku sú obidve elektródy interkalačné.

Pokiaľ článok pracuje ako galvanický tj. koná elektrochemickú prácu a vybíja sa dochádza na kladnej elektróde (katóde) k redukčnej polreakcii [73]:



Z rovnice (3.7) vyplýva, že dochádza k redukcii kobaltu z Co^{IV} na Co^{III} a inzercii iónov Li^+ do katódy. Vyjadriť skutočnosť, že dej sa odohráva na pevnej elektróde je možné vyjadriť stechiometricky zápisom chemickej rovnice (3.7) do tvaru:



kde x je mólový zlomok Li^+ iónov reagujúcich s materiálom katódy, $x = 0$ indikuje stav úplného vybitia článku (všetky ióny boli vložené do katódy). Pozície reakčných centier CoO_2 v kryštálovej mriežke sú fixované, nedochádza k zmene štruktúry, len k transportu iónov Li^+ elektródou [73].

Na zápornej elektróde (anóde) prebieha pri vybíjaní oxidačná polreakcia [73]:

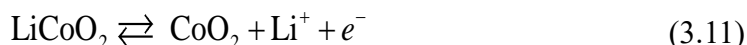


Rovnica (3.9) popisuje oxidáciu na grafitovej elektróde, pri ktorej sa mení formálny oxidačný stav z Li^0 na Li^1 a dochádza k extrakcii iónov Li^+ z anódy. Úpravou stechiometrie rovnice pre pevnú elektródu bude rovnica (3.9) mať tvar:

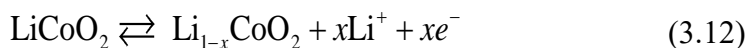


kde x je molárny zlomok iónov Li^+ extrahovaných z anódy, $x = 1$ indikuje stav úplného vybitia článku (všetky ióny boli z anódy extrahované). Pozície reakčných centier C_6 v kryštálovej mriežke sú fixované, nedochádza k zmene štruktúry, len k transportu Li^+ elektródou.

Naopak je to pri nabíjaní, uvádzané vratné reakcie prebiehajú v opačnom smere a elektródy si vymenia svoju funkciu. Na kladnej elektróde (anóde) dochádza k oxidačnej polreakcii [73]:



Atómy Co^{III} sa oxidujú do oxidačného stavu Co^{IV} a ióny Li^+ sú z elektródy extrahované. Opäť možno stechiometricky vyjadriť polreakciu pre pevnú elektródu:



kde x je molárny zlomok Li^+ iónov extrahovaných z anódy, $x = 1$ indikuje stav úplného nabitia článku (všetky ióny boli extrahované z anódy). Pre reakčné centrá platia vyššie uvedené skutočnosti. Pri nabíjaní dochádza na zápornej elektróde (katóde) k redukčnej polreakcii [73]:



Na grafitovej elektróde (katóde) dochádza k redukcii kationov Li^+ na formálny oxidačný stav Li^0 . Reakcia na pevnej grafitovej elektróde po úprave stechiometrie má tvar:

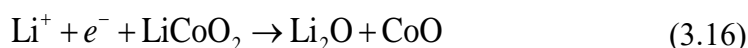


kde x je molárny zlomok iónov Li^+ interkalovaných do katódy, $x = 0$ indikuje stav úplného nabitia článku (všetky ióny boli v katóde interkalované). Reakčné centrá opäť nemenia štruktúru a dochádza len k transportným reakciám.

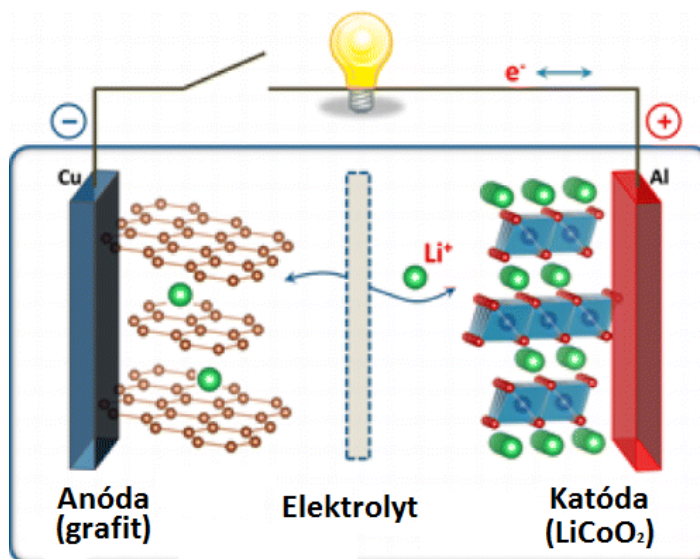
Súhrnná elektrochemická reakcia LiB článku má tvar:



V rovnici (3.15) je zachytený veľmi podstatný fakt reverzibility redoxnej reakcie $\text{Co}^{\text{IV}}/\text{Co}^{\text{III}}$. Tento princíp je v LIB článkoch všeobecný, je vyžadovaná vratná reakcia prechodného kovu vo forme oxidu alebo inej zlúčeniny a ďalej schopnosť hostiteľov interkalovať ióny Li^+ bez zásadnej zmeny štruktúry kryštálovej mriežky. Reakcia však nie je dokonale vratná za každých okolností, spoľahlivá vratnosť reakcie sa uvádza len pre $x < 0,5$. Situáciu komplikujú aj vedľajšie reakcie vedúce k tvorbe stabilných zlúčenín napr. reakcia:



Reakcia (3.16) je nevratnou reakciou, ku ktorej dochádza napr. pri prekročení bezpečného napätia pri vybíjaní a spôsobuje nevratné poškodenie článku. Vedľajšie reakcie ako rozklad elektrolytu alebo depozícia kovového Li na elektróde tiež vedú k strate kapacity LIB. Za obvyklých prevádzkových podmienok sa na riadení uvedených chemických reakcií podieľajú difúzne procesy spojené s transportom Li^+ iónov, vyvolané koncentračným gradientom na elektródach. Transport Li^+ migráciou možno väčšinou vzhľadom k slabým vnútorným elektrickým poliam v článku zanedbať. Difúzia je potom riadiacim dejom [73]. Grafická schéma popísaného článku s elektrolytom a separačnou membránou (separátorom) je na Obr. 3.3 [3].



Obr. 3.3: Schéma LIB zdroja, elektrochemický systém $\text{LiCoO}_2/\text{Li}^+/\text{elektrolyt/grafit}$ [3]

3.3.2 Vrstva SEI

Na rozhraní elektróda/elektrolyt sa prakticky vždy vytvorí vplyvom vedľajších reakcií vrstva SEI.

Táto nová fáza má zásadný vplyv na elektrochemické správanie LIB systému. Vrstva SEI sa vytvára na rozhraní kladnej a rovnako aj zápornej elektródy. Obidve vrstvy SEI sa správajú ako dielektriká a majú vlastnosti izolátora. Vrstva SEI na elektróde typu MeO_2 je tenšia ako

vrstva na zápornej elektróde (napr. grafit) a preto sa výraznejšie prejavuje v impedančnom spektre. Obidve vrstvy však majú podobné dielektrické konštanty a je veľmi ťažké rozlíšiť ich meraním EIS [74,75]. Na elektródach typu LTO sa SEI vrstva nevytvára [76]. Na výkonnosť LIB má vrstva SEI významný vplyv. Ovplyvňuje počiatočnú stratu kapacity článku, samovybíjajúcu charakteristiku, cyklovú životnosť a bezpečnostné aspekty.

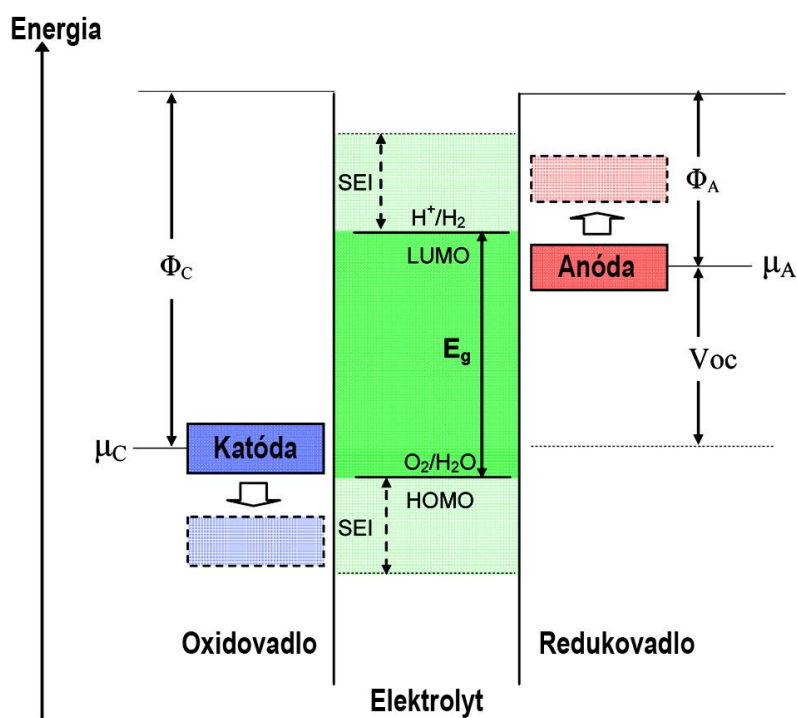
Prítomnosť SEI na rozhraní so zápornou elektródou je dôležitá pre funkciu článku, je však obťažné riadiť jej tvorbu a rast, chemické zloženie, morfológia a stabilita závisí na viacerých faktoroch. Kľúčové faktory sú typ grafitovej elektródy (najčastejšia záporná elektróda), morfológia grafitu, chemické zloženie elektrolytu, elektrochemické podmienky a teplota článku [75]. Po celej ploche zápornej elektródy je SEI vrstva potrebná aby nedochádzalo k nežiaducemu rozkladu elektrolytu, ktorý by spotrebovával Li^+ kationy. Zníženie koncentrácie Li^+ kationov má za následok zvýšenie odporu elektrolytu a tým výkonové straty [3]. Pri prvom cykle LIB akumulátora sa na nevratné vytvorenie SEI vrstvy spotrebuje asi 10 % pôvodnej kapacity [77]. Efekt riadenia vrstvy SEI prostredníctvom plochy zápornej elektródy je nasledujúci:

1. pri malej ploche elektródy je strata kapacity vytvorením SEI menšia, ale dôsledkom je nižšia hustota výkonu a difúzne limity
2. veľkým povrchom anódy je dosiahnutá vyššia hustota výkonu, ale spotrebovaním Li^+ na tvorbu SEI klesá hustota energie [75].

Podstatné je aj bezpečnostné hľadisko SEI pre úplne pasivovanú zápornú elektródu vrstvou SEI. Na zabránenie pokovenia anódy kovovým Li a tvorbe dendritických štruktúr sa drží kapacita anódy o 10 % vyššia ako katódy. Pomer plochy anóda/katóda je 1,1 (pri vybíjaní) [77]. Optimalizácia pomeru plochy anóda/katóda je dôležitá pre minimalizáciu strát aktívneho Li a minimalizácií straty kapacity. Avšak pre dlhodobú životnosť toto opatrenie nie je dostatočné, pretože vrstva SEI kontinuálne rastie a spotrebováva elektrolyt a ióny Li [78]. SEI je na zápornej elektróde tvorená precipitátmi rozkladných reakcií rozpúšťadiel, solí, kationov Li^+ , nečistotami, v dôsledku nestability týchto zložiek v prevádzkovom okne anódového potenciálu [3]. Optimalizovaná vrstva SEI by mala mať zanedbateľnú elektrónovú vodivosť, nízku difuzivitu pre elektrolyt a zároveň vysokú difuzivitu a selektivitu pre Li^+ kationy, čiže vysokú iónovú vodivosť. Zvýšením elektrického odporu pre elektróny dôjde k rastu potenciálu na povrchu grafitu, čím sa potenciál posunie do oblasti stability elektrolytu a nedôjde k ďalším rozkladným reakciám. Prakticky sa však vrstva SEI počas cyklovania nasycuje elektrónmi z elektrolytu alebo difúziou elektrolytu ku povrchu grafitu. Súčasne vrstva stále rastie a znižuje Coulombickú efektivitu článku. Dopad vrstvy SEI na kladnej elektróde na výkonnosť článku je vo všeobecnosti nižší [75].

Chémia tvorby SEI je daná použitými roztokmi lítnych solí s aprotickými rozpúšťadlami. Najrozšírenejšími elektrolytmi LIB zdrojov sú tie, ktoré obsahujú organické rozpúšťadlá. Procesy tvorby SEI sú rozhodujúcou mierou spojené práve so zložením organických elektrolytov a možno ich veľmi výhodne popísať na báze teórie molekulových orbitálov. Na vysokú hustotu energie je potrebný, čo najvyšší rozdiel potenciálov medzi anódou μ_A a katódou μ_C ako je to znázornené na Obr. 3.4 [79]. Rozklad elektrolytu nastáva mimo vymedzenú oblasť stability (zelená farba Obr. 3.4), ktorá je daná energetickým rozdielom E_g medzi najnižším neobsadeným molekulovým orbitálom (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) a najvyšším obsadeným molekulovým orbitálom (highest occupied molecular orbital, HOMO). Rozkladná reakcia elektrolytu nastane v prípade, že potenciál μ_A bude nad energiou LUMO, dôjde k redukcii elektrolytu alebo potenciál μ_C , klesne pod hodnotu HOMO, dôjde k oxidácii elektrolytu. Organické elektrolyty používané v LIB majú obvykle oxidačný potenciál 4,7 V a redukčný asi 1,0 V vzťahnutý na redoxný potenciál páru Li^+/Li^0 .

Interkalačný potenciál Li do grafitu je medzi 0 až 0,25 V. Tento potenciál je však pod medzou stability elektrolytu a to je dôvod vedľajších rozkladných reakcií a tvorby SEI pri nabíjaní článku [75]. Tvorba SEI spôsobuje počas cyklovania článku nárast μ_A a tým zvyšuje termodynamické predpoklady, ďalšieho rozkladu elektrolytu. Limitujúce sú však kinetické faktory vyvolané bariérovým efektom SEI pre prístup elektrolytu ku grafitovej elektróde.

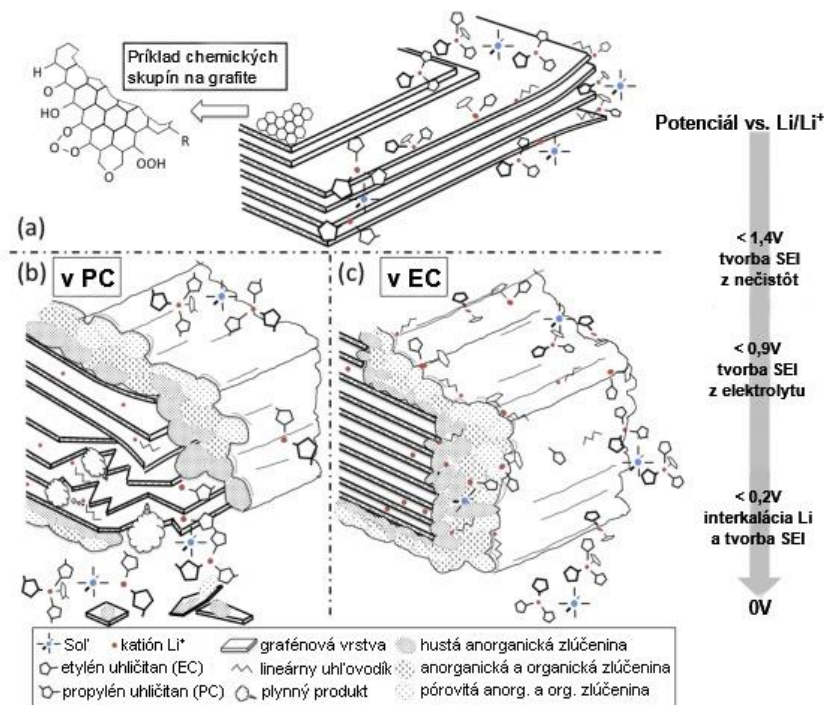


Obr. 3.4: Energetická schéma molekulových orbitálov pre systém anóda/elektrolyt/katóda LIB článku, prípad tvorby SEI vrstvy na rozhraní elektród [79]

Vysoká iónová vodivosť pre Li^+ a nízka elektrónová vodivosť vrstvy SEI na grafitu už bola komentovaná. Pre stabilitu vrstvy voči mechanickému poškodeniu pri objemových zmenách grafitovej elektródy pri interkalácii/deinterkalácii je potrebná silná väzba. Chemické zlúčeniny tvoriace SEI by mali byť nerozpustné v elektrolyte a stabilné. Najstabilnejšie sú nerozpustné anorganické soli ako Li_2CO_3 . Proces formácie vrstvy SEI v elektrolyte typu etylester a propyl ester kyseliny uhličitej v rôznych štádiách (vplyv potenciálu) na grafitovej elektróde je znázornený na Obr. 3.5 [75]. Tvorba SEI je dvojkrokový proces. V prvom kroku je grafitová elektróda polarizovaná (katódovo polarizovaná), zložky elektrolytu sú redukované, nastáva rozklad a vznik nových zlúčenín. V druhom kroku tieto vyredukované komponenty precipitujú a začínajú pokrývať povrch elektródy. V literatúre sa pre prvú etapu polarizácie grafitovej elektródy uvádzajú 4 rôzne redukčné dráhy založené na transfere elektrónov [75].

Existuje niekoľko analytických metód na analýzu vrstvy SEI, medzi tradičné elektrochemické prístupy patrí EIS a cyklická voltametria (CV), ďalej zobrazovacie techniky ako rastrovacía elektrónová mikroskopia (scanning electron microscopy, SEM), transmisná elektrónová mikroskopia (transmission electron microscopy, TEM), mikroskopia atomárnych síl (atomic force microscopy, AFM) a rastrovacía tunelovacia mikroskopia (scanning tunneling microscopy, STM). Na chemickú analýzu možno využiť metódy röntgenovej difrakcie (X-ray diffraction, XRD), röntgenovú fotoelektrónovú spektroskopi (X-ray

photoelectron spectroscopy), infračervenú spektroskopiu s Fourierovou transformáciou (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), Ramanovu spektroskopiu (RS), sekundárnu iónovú hmotnostnú spektrometriu (secondary ion mass spectrometry, SIMS), nukleárnu magnetickú rezonanciu (NMR) apod [75].



Obr. 3.5: Schéma procesov vedúcich k tvorbe SEI s rôznym chemickým zložením v závislosti od potenciálu na grafitovej anóde pre rôzne elektrolyty: etylester kyseliny uhličitej (EC) a propylester kyseliny uhličitej (PC) [75]

3.4 Elektródové materiály pre LIB

Moderné trendy v oblasti vývoja materiálov pre LIB zdroje necielia len na vývoj nových materiálov, ale majoritne na úpravu vlastností už známych materiálov dopovaním prvkami a povrchovými úpravami povlakovaním.

Úpravy zvyšujú difuzivitu Li^+ , mobilitu iónov a iónovú vodivosť. Výpis najbežnejších elektródových materiálov bol podaný v kap. 1. Na tomto mieste budú rozobraté aktuálne trendy vo vývoji katódových a anódových materiálov (v zmysle vybijania článku) s detailnejším zameraním na anódové grafitové materiály a titaniči

tan lítny LiTiO_2 .

3.4.1 Katódové materiály

Materiály najčastejšie používané pre pozitívne elektródy LIB sú založené na oxidoch alebo fosforečnanoch.

Moderné výskumy zamerané na zvýšenie difuzivity Li^+ viedli k použitiu síry a draslíka na dopovanie LiMn spinelov [80]. Kalluri et al. v práci [81] skúmajú možnosti povrchovej modifikácie katódy LiCoO_2 povlakmi Mg a P. Tieto povlaky sa vyznačovali výbornou tepelnou stabilitou. Pri hustote záťaže $3,6 \text{ g}\cdot\text{cc}^{-1}$ bola dosiahnutá výborná experimentálna

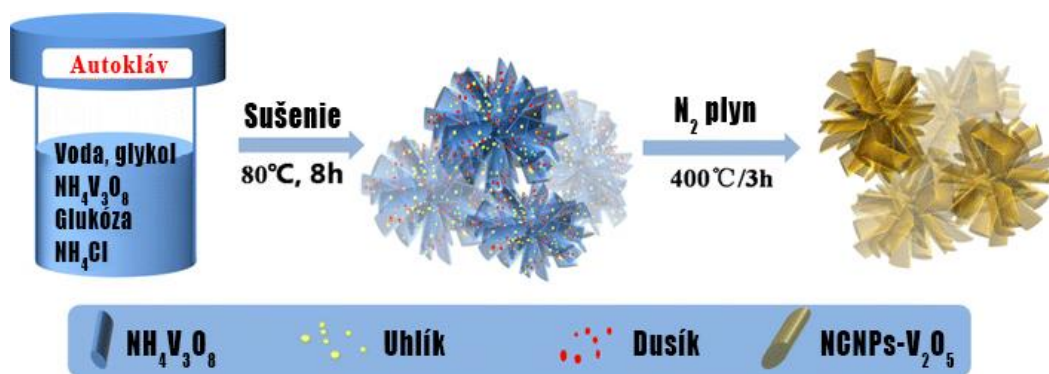
hodnota špecifickej energie až $112 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pri teplote 10°C a napätí $4,35 \text{ V}$. Predstavuje to až 14-násobné zlepšenie oproti nepovlakovanej elektróde LiCoO_2 . Tiež došlo k zlepšeniu cyklickej životnosti batérie pri vysokom výkonovom zaťažení $400 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Xin et al. v [82] skúmali vlastnosti syntetizovanej elektródy s nanokompozitného materiálu biomasa-uhlík@ FeS_2 . Katóda bola syntetizovaná pomocou huby rodu *Auricularia Auricula*, ktorá slúžila ako zdroj uhlíku, s vysokou schopnosťou prijímať ióny železa z vodného roztoku, postupom postupnej karbonizácie a sulfurácie ako je to zobrazené na Obr. 3.6 [82]. Chemická zložka, ktorá je zodpovedná za vynikajúce absorpčné schopnosti huby pre ióny železa je chitín. Špecifická experimentálna kapacita dosiahnutá touto cestou bola až $850 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ po 80 cykloch pri záťaži $0,5 \text{ C}$ alebo $700 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ po 150 cykloch a prúdovej záťaži na úrovni 2 C .



Obr. 3.6: Postup prípravy kompozitu biomasa-uhlík@ FeS_2 [82]

Cao et al. syntetizovali komplex uhlíkového povlaku dopovaného dusíkom na substráte oxidu vanadičného V_2O_5 hydrotermálnym procesom (proces je znázornený na Obr. 3.7 [83]) v organickom rozpúšťadle [83]. V_2O_5 katódový materiál je známy vysokou teoretickou špecifickou kapacitou asi $440 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Nízka vodivosť materiálu má vplyv na interkalačné/deinterkalačné deje, uhlík dopovaný dusíkom zlepšuje vodivosť a tým podporuje difúziu Li^+ .



Obr. 3.7: Príprava kompozitu dusíkom dopovaného uhlíkovým povlaku/ V_2O_5 hydrotermálnou cestou [83]

Ďalším perspektívnym materiálom je LiFeSO_4F triplítového typu. Výhodou tohto materiálu je vysoký redoxný potenciál z dôvodu vysokej koncentrácie redoxných párov $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Triplít LiFeSO_4F skúmajú v práci [84] Seo et al. Vhodnú štruktúru vytvorili v pevnom stave s rozdelenými a nejasnými kryštálovými oblasťami. Pripravený materiál vykazoval vysokú Coulombickú účinnosť až 100 % po 40 cykloch bez rozkladu. Vďaka efektívnej redukcii pri nabíjacej/vybíjacej polarizácii, bola dosiahnutá energetická efektívnosť

až 93 %. Článok dosahoval špecifickú energiu stanovenú experimentálne až $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pri prúdovej záťaži 1 C alebo $60 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pri prúdovej záťaži 5 C.

Nanokompozitné materiály sú podľa predchádzajúcich prác aktuálne často využívané pre zlepšenie vlastností katódových materiálov. Polymérne nanokompozity sú v niektorých prácach ďalšou z diskutovaných možností modifikácie. Tang et al. [85] pripravili polymerizáciou in-situ nanokompozit poly(1,4-antrachinón)/CNT (carbon nanotube). Materiál vykazoval vynikajúcu cyklickú stabilitu s experimentálne určenou špecifickou energiou $233 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ do 100 cyklov a výrazne lepšiu experimentálnu kapacitu pri vyššej záťaži $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pri záťažovom prúde veľkosti 5C. Záverom autori konštatujú, že homogénnym rozptýlením polymérneho kompozitu môže dôjsť k významnému zvýšeniu elektrónovej vodivosti.

Efektívnou možnosťou zlepšenia, predovšetkým kapacity, ale aj životnosti katódy sú komplikované mnohoprvkové systémy, kde sa využije synergické pôsobenie vlastností prvkov vo vhodnom pomere, pričom sa uplatňujú efekty štrukturálnej stability, zlepšenie difuzivity atď. Nevýhodou môže byť komplikovanosť systému a to z pohľadu technologického, kde ide o problémy spojené so vznikom nových fáz, tak aj z pohľadu možných premenlivých vlastností a bočných reakcií pri aplikácii v daných externých podmienkach. Komplikovaný systém nastaveného pomeru prvkov $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13x+y/3}\text{Co}_{0.13-x+y/3}\text{Mn}_{0.54-x+y/3}]\text{Al}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ pripravil Ghorbanzadeh et al. [86] pomocou konvenčného postupu spaľovacej syntézy. Autori využili na analýzu metódy XRD, SEM a elektrochemické metódy EIS, CV na vyhodnotenie morfológie a elektrochemických vlastností materiálu. Výskumom bolo zistené, že zvyšovanie obsahu Zr vedie k zväčšovaniu mriežkových parametrov, Al zlepšuje štrukturálnu stabilitu. Autori zvolili optimálny systém s nastavením parametrov $x = 0,02$ a $y = 0,01$. Špecifická kapacita bola experimentálne stanovená na $245 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pri záťaži $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ a udržaní kapacity na úrovni 98 % po 50 cykloch pri porovnaní s čistou elektródou, kde bola dosiahnutá špecifická kapacita $239 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pri záťaži prúdovou hustotou $25 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ a udržaní kapacity na úrovni 93 %. Iný systém zvolil Rapulenyane et al. v práci [87], pripravili elektródu zloženia $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$. Katódu s vysokým obsahom Li a Mn, pripravili postupom spoločného zrážania z roztoku, pri rôznych hodnotách pH roztoku a to 9; 9,5; 10 a 10,5; čo viedlo k aglomerácii pevných častíc. Častice, aglomerované v prostredí s pH nižším ako 10, boli menej aglomerované a mali väčší merný povrch. Materiál vykázal veľmi dobré vlastnosti pri experimentálnej špecifickej kapacite viac ako $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pri záťaži prúdovou hustotou $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ v rozsahu napätí 2,0 až 4,8 V. Materiál precipitovaný pri pH = 10, dosiahol v experimentoch kapacitu až $266 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pri záťaži $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ a $220 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pri záťaži $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ po 50 cykloch.

Nový katódový materiál $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ študoval Li et al. v [88]. Materiál pracujúci pri napätí až 4,2 V bol pripravený jedнокrokovou metódou redukciou V_2O_5 na V^{III} v roztoku s následným spekaním. Bolo dokázané, že pri 650°C vzniká aj nežiaduca fáza $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. Kapacita závisí na obsahu týchto fáz. Experimentálna špecifická kapacita pri záťaži 0,2 C a 5 C je $139,3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ resp. $116,5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Elektrochemické analýzy dokázali výbornú reverzibilitu extrakcie a interkalácie a minimálny odpor proti prenosu náboja.

3.4.2 Anódové materiály

Lítiová anóda má teoretickú špecifickú kapacitu až $3\,860 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ a teoretickú objemovú kapacitu $2\,061 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ a veľmi nízkym redoxným potenciálom $-3,04 \text{ V}$ voči SHE.

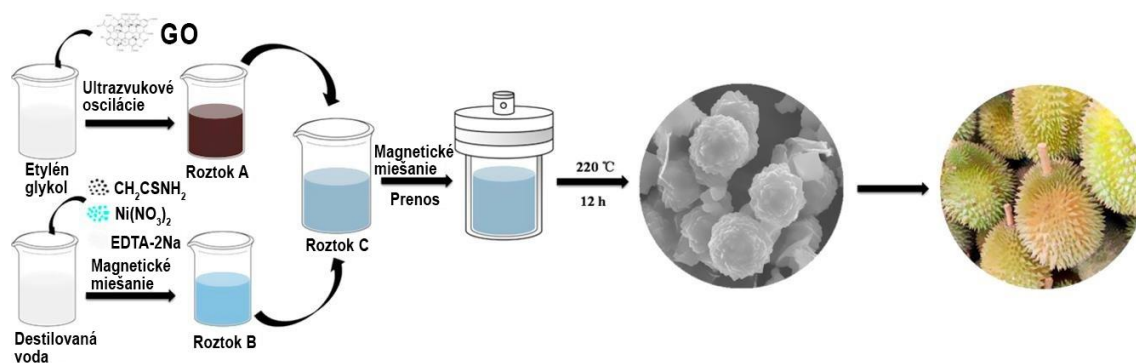
Redoxný potenciál Li je najnižším zo všetkých kovov, čisté Li sa však z dôvodu reaktivity prakticky nevyužíva. Využívajú sa zlúčeniny, schopné poskytovať Li [8]. Vhodnou

alternatívou sú napr. materiály na báze Si, ktoré majú veľmi vysoké teoretické hustoty energie, sú hojne zastúpené v zemskej kôre a sú environmentálne prijateľné. Nevýhodou je nízka elektrická a iónová vodivosť, ktorej následkom sú veľké objemové zmeny pri interkalácii/deinterkalácii Li, čo je príčinou výrazného zníženia kapacity akumulátora [89].

Problémy Si riešia v [90] Han et al. syntézou amorfného Si hubovitej štruktúry. Využívajú reakciu chloridu kremičitého SiCl_4 s horčíkovým práškom. Autori referujú experimentálnu špecifickú kapacitu až $1\,125\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ po 100 cykloch pri záťaži prúdovou hustotou $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ u LIB batérie.

Rovnako ako u katódových materiálov sú veľmi perspektívne vodivé polyméry. Z výhodou sa využíva flexibilita, nízka hustota a nízka cena. Nevýhodou je nízka reverzibilita, nízka mobilita a sklon napäťovej krivky, spôsobený prenosom nosičov náboja v konjugovaných polyméroch delokalizáciou π -elektrónov. Eliminovanie týchto nedostatkov je možné úpravou chémie polymérnych materiálov, zavedením karbonylových skupín do reťazcov. Tang et al. uvádzajú rozsiahlu štúdiu polymérov s karbonylovými skupinami aplikovateľnými pre Me-iónové (Me – metal) články [91].

Teoreticky veľmi vysokými kapacitami by mali disponovať aj chalkogenidy niektorých prechodných kovov. Pi et al. v štúdií [92] navrhujú syntézu nanokompozitu $\text{NiS}_2@\text{rGO}$ (GO – oxid grafénu) durianovej (tropické ovocie) štruktúry. Na prípravu bola využitá disodná soľ kyseliny etyléndiamín tetraoctovej ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$) a GO, ktoré spoločným pôsobením pri hydrotermálnej reakcii vytvorili štruktúru durianu. Ukázal sa kľúčový význam prídavku $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ako chelatačného (s prvkom tvorí cheláty) činidla pre nestabilné ióny Ni^{2+} a prídavku GO na úpravu elektrickej vodivosti. Metóda prípravy je schematicky zobrazená na Obr. 3.8 [92]. Materiál vykazoval výborné výkonnostné parametre, vysokú experimentálne stanovenú špecifickú kapacitu až $1\,053, 947, 885$ a $798\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pre záťaž prúdovými hustotami 100, 200, 500, 1 000 a 2 000 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

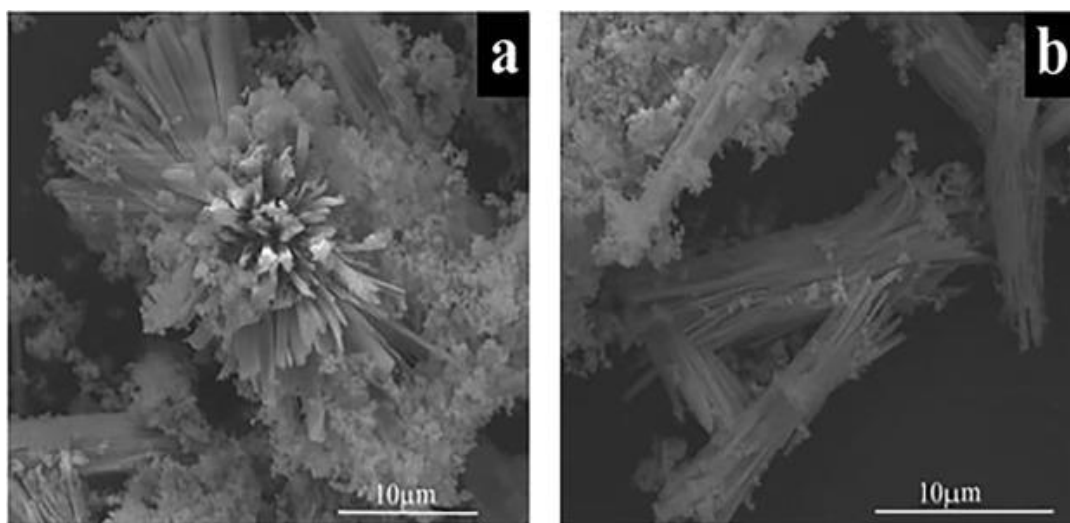


Obr. 3.8: Schéma syntetického postupu na prípravu nanokompozitu $\text{NiS}_2@\text{rGO}$ [92]

Kompozitné materiály oxidu kovu a uhlíka boli skúmané Kimom et al. [93]. Použili oxid cíničitý, vrstvený mnohostennými uhlíkovými rúrkami $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ (multiwalled carbon nanotubes, MWCNT). Amalgámaná anóda bola vyrobená jednoduchým syntéznym postupom v roztoku za mokra. Pri experimentoch s cyklovaním článku sa však dokázalo nestabilné správanie, spôsobené prítomnosťou SnO_2 na vonkajšej rovine MWCNT. Lepšie charakteristiky dosiahli Ren et al. [94] s jedностennými uhlíkovými rúrkami (singlewalled carbon nanotubes, SWCNT) obaľujúcimi grafénovú penu. Výsledný kompozit mal zvýšenú vodivosť, veľkú plochu kontaktu elektróda/elektrolyt a krátku difúznú dĺžku pre ióny

a elektróny. Elektrochemické merania ukazujú pre tento materiál výborné výsledky, experimentálna špecifická kapacita až $953 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pre prúdovú hustotu $0,1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ a vysokú reverzibilnú špecifickú kapacitu až $606 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ po 1 000 cykloch, súčasne vysokú zvyškovú kapacitu na úrovni 90 % po 1 000 cykloch pri záťaži $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$.

Oxidu antimoničitému Sb_2O_3 pre anódové elektródy sa venuje Tan et al. [95]. Sb_2O_3 bolo pripravené jednoduchou precipitáciou v organických rozpúšťadlách. Po zmiešaní s organickým reagentom, odfiltrovaní a vyžihnutí bol pripravený oxid požadovanej zväzkovej štruktúry. Zväzková štruktúra na Obr. 3.9 [95] má priemernú dĺžku $20 \mu\text{m}$ a je obklopená niekoľkými prvkami. Experimentálna špecifická hustota takto pripravenej štruktúry je $594,1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pri záťaži prúdovou hustotou $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ a $232,6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ pri záťaži $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$.



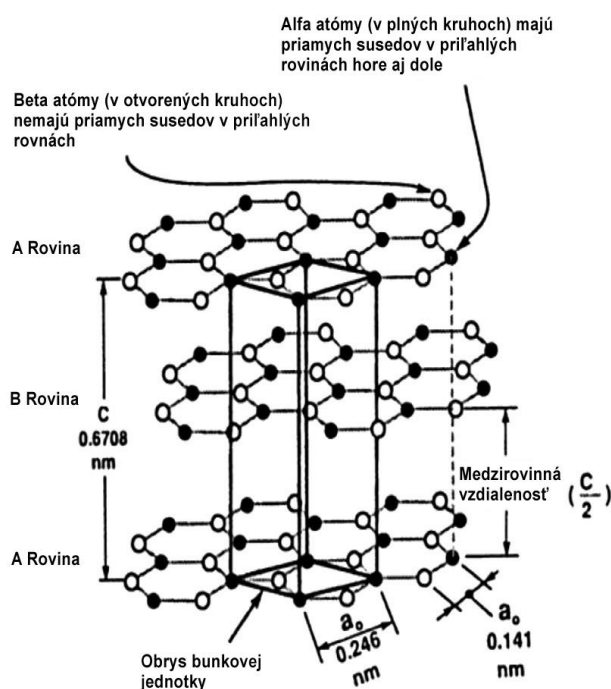
Obr. 3.9: SEM snímky pripraveného Sb_2O_3 tvaru zväzku [95]

Disulfid molybdénu ako dopant pre nanovlákná oxidu titaničitého $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ využíva Zhou et al. v [96]. Metódou prípravy $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ kompozitu bol elektrospinning s optimalizovaným tepelným režimom, ktorý zahŕňal oxidáciu nanovláknien, hydrotermálnu reakciu a karbonizáciu. Špecifická vratná kapacita určená experimentálne pre tento kompozit bola $479,78 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ po 100 cykloch a kapacita bola na úrovni 97 % pôvodnej kapacity.

Wang et al. úspešne pripravili kompozit typu S/N duálne dopované uhlíkové nanočastice, ktoré boli spojené silnou adhéznou medzivrstvou s nanočasticami typu Co_xO_y . Syntéza spočívala v kalcinácii komplexu Co/ditizónu, nasledovaného alkalickou aktiváciou KOH. Elektrochemické výsledky sa javia veľmi pozitívne, bola dosiahnutá špecifická kapacita až $1\,200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ a po 400 cykloch až $1\,000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Ide o zaujímavého kandidáta pre vysoko výkonnostné aplikácie.

Najvýznamnejšie postavenie medzi anódovými materiálmi obvyklých, ale aj niektorých špeciálnych LIB zdrojov majú jednoznačne **grafitové** materiály. Grafit je jednou z alotropických modifikácií uhlíka. Uhlík má veľké množstvo alotropických modifikácií, kryštalizuje v 6 kryštálových sústavách, α -grafit, β -grafit, diamant, Lonsdaleit (hexagonálny diamant), chaoit, uhlík(IV) okrem toho boli pripravené molekulové fullerény rôznej štruktúry a uhlík existuje aj v amorfnej forme. Grafit má štruktúru planárnych hexagonálnych sietí s atómami uhlíka v uzlových bodoch. Základný motív -ABAB- rovín vo vrstvách sa opakuje v hexagonálnom α -grafite (štruktúra je zobrazená na Obr. 3.10 [97]). V β -grafite, ktorý má

romboedrickú štruktúru sa opakuje motív -ABCABC-. Vzdialenosť hexagonálne usporiadaných atómov C-C v rámci vrstvy grafitu tj. bazálnej roviny je malá len 141,5 pm, podstatne väčšia je medzirovinná vzdialenosť 335,4 pm u hexagonálneho a 344 pm u romboedrického grafitu. Obidve modifikácie grafitu sú vzájomne reverzibilne konvertibilné. Transformačná teplota je asi 1 025 °C. Fyzikálne a chemické vlastnosti grafitu vyplývajú z jeho štruktúry a vykazujú výraznú anizotropiu. Medzi atómami v bazálnych rovinách sú silné kovalentné väzby, naopak medzirovinné sily sú len slabé, charakteru Van de Waalsových interakcií. Elektrická rezistivita je rádu $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ v smere planárnom k bazálnej rovine. V smere normály na bazálnu rovinu tj. kolmo naprieč vrstvami sa rezistivita zvyšuje až 5 000-násobne. Vysoká elektrická vodivosť planárne s bazálnou rovinou je daná väzbovými pomermi atómov C. Atómy C sú v grafitе hybridizované sp_2 tzn. každý atóm je schopný vytvoriť v rovine σ väzby so susednými atómami. Orbitál p_z atómov C s jedným elektrónom zostáva nehybridizovaný, smeruje mimo rovinu väzieb σ a je schopný zapojiť sa do konjugácie s ostatnými orbitálmi p_z susedných atómov, čím dochádza k vytvoreniu π -väzieb. Konjugovaný systém π -väzieb je charakteristický výraznou delokalizáciou elektrónov, ktoré sú schopné viesť elektrický prúd. Grafit má vysokú teplotu topenia až 3 500 °C a dobrú chemickú stabilitu [50].



Obr. 3.10: Kryštalografické usporiadanie atómov C v štruktúre α -grafitu [97]

Grafit sa prirodzene vyskytuje v prírode, **prírodný grafit**, ale je možné vyrobiť ho syntetickou cestou, **syntetický grafit**. Vlastnosti týchto druhov grafitu sa líšia a je možné ich využiť pre vhodnú aplikáciu. Syntetický grafit je potrebné pre aplikácie v aktívnych hmotách elektród obvykle tepelne a mechanicky upraviť, teplotný režim v peci s nastavenou atmosférou a mletie. Prírodný grafit má pre aplikácie v elektrických zdrojoch výhodnejšie vlastnosti a má nižšiu cenu ako syntetický [98]. Rozlišuje sa niekoľko druhov prírodného grafitu.

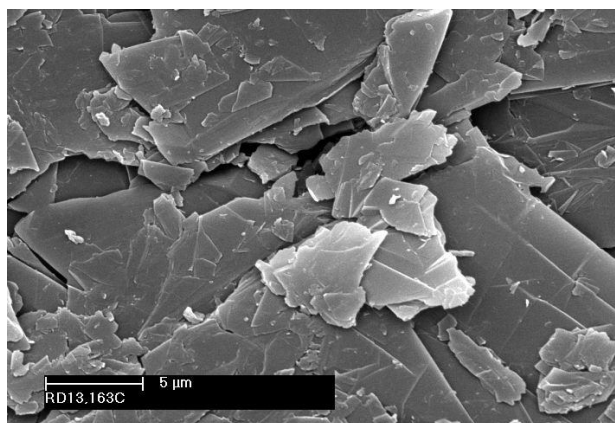
Žilný grafit – ide o najvzácnejšiu a najcennejšiu formu. Podľa názvu sa jedná o pravý žilový minerál. Žilový alebo tiež hrudkovitý grafit sa obvykle nachádza v ložiskách vysokej triedy a je vyhľadávaný výrobcami. Známe ložiská žilového grafitu sa nachádzajú na Srí Lanke. Cenený je pre vysokú čistotu. Pre výrobcov je čistota kľúčová, pretože znižuje

náklady na purifikáciu a rafináciu. Pre odberateľov poskytuje väčšie možnosti a flexibilitu z pohľadu aplikácií produktov. Snímok zobrazujúci vzorku minerálu žilného grafitu je na Obr. 3.11 [99].



Obr. 3.11: Žilný grafit [99]

Vločkový grafit – je zrejme najznámejším druhom prírodného grafitu a tvorí asi 40 % trhu. Obsah grafitického uhlíku je asi 80 – 98 %. Názov je odvodený podľa typickej vločkovej morfológie, ktorá je zobrazená na SEM snímku na Obr. 3.12 [100]. Vločkový grafit sa prirodzene vyskytuje ako diskkrétne vločky s veľkosťami od mikrometrov až do 2-3 m. Veľkosť vločiek je dôležitým komerčným parametrom. Malé vločky je možné vyrobiť z vločiek veľkých, preto je záujmom výrobcov maximalizovať množstvo veľkých vločiek vyťažených z ložiska [99].



Obr. 3.12: SEM snímok morfológie vločkového grafitu [100]

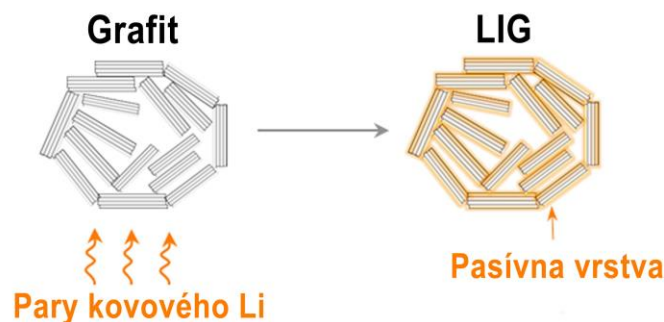
Amorfný (mikrokryštalický) grafit - je najmenej cenená, ale najčastejšie sa vyskytujúca forma grafitu a tvorí asi 60 % trhu. Amorfný grafit je švový minerál a typicky sa vyskytuje v popoloch vo vyššej miere ako iné formy prírodného grafitu. Táto forma je často spájaná aj s uhoľnými švami, ktoré nie sú grafitické a je obtiažné oddeliť grafit od uhlia, to vedie k výrobe grafitu s nižšou cenou a kvalitou. Amorfný grafit obsahuje 70-75 % grafitického uhlíku a používa sa hlavne v mazivách. V aplikáciách, kde je prijateľný alebo preferovaný vyšší obsah popola je tento druh dobrá voľba [99].

Umelou syntézou sa pripraví syntetický grafit, ktorého surovinovým zdrojom je odpad po spracovaní surovej ropy, z ktorej sa rafináciou odstránia hodnotné a prchavé zložky. Upravená surová ropa potom obsahuje 10-20 % prchavých organických látok a vody. Prvou fázou

výroby syntetického grafitu je odstránenie prchavých podielov a vody v kalcinačnej peci a navrátenie do rafinačného procesu ropy. V druhej fáze sa zahrievaním organických uhlíkových zvyškov v žihacej peci vytvoria čiastočne hexagonálne štruktúry. Konečnou fázou žihania je kalcinovaný tzv. petroleum coke, ktorý je surovinou pre výrobu syntetického grafitu. Petroleum coke môže byť na zvýšenie podielu grafitu zmiešaný s asfaltom, dechtom a nakoniec grafitizovaný pri teplote nad 2 500 °C. Grafitizačný proces trvá niekoľko týždňov, jeho súčasťou je režim chladenia, ktorý podstatne ovplyvňuje výsledný produkt. Týmto procesom vzniká definovaná kryštalická štruktúra, z pôvodne amorfného uhlíku v ropných zvyškoch. Syntetický grafit podlieha ďalšiemu technologickému spracovaniu ako drtenie, mletie, fluidizácia, osievanie čím sa dosiahne požadovaná morfológia častíc grafitického prášku. Syntetický grafit sa používa na výrobu elektród oblúkových pecí, jeho nevýhoda je vysoká cena [98].

Medzivrstvové interakcie v grafitе sú fyzikálnej povahy a oproti chemickým väzbám je ich energia nízka. Grafit je preto ľahko štiepatelný po vrstvách a slabé interakcie tiež umožňujú ešte zväčšovať medzivrstvovú vzdialenosť. Medzi roviny grafitu je možné inzerovať látku a vytvárať tzv. *interkalačné zlúčeniny* premenného zloženia. Grafit poskytuje *hostiteľskú štruktúru*, ktorá zostáva interkaláciou nezmenená zväčšuje sa len medzirovinná vzdialenosť. Zlúčeniny je možné pripraviť reakciou grafitu s parami alkalických kovov, elektrolyzou tavenín kovov s grafitovými elektródami, reakciami grafitu s amoniakálnymi roztokmi alkalických kovov alebo amínmi kovov, výmennými reakciami kovov s aniónmi aromatických radikálov. Reakciou grafitu s parami Li pri 500 °C sa získava bronzovo zafarbený C_6Li , medený $C_{12}Li$, oceľový $C_{18}Li$. Reakciou naftalenovaného Li rozpusteného v THF (tetrahydro furáne), pričom vzniká $C_{16}Li$ a $C_{40}Li$. Interkaláciou grafitu sa znižuje elektrický odpor grafitu, planárne s bazálnou rovinou asi 10-násobne a v smere normály na bazálnu rovinu asi 100-násobne. Narozdiel od čistého diamagnetického grafitu sú interkalačné zlúčeniny paramagnetické. S rastom teploty elektrický odpor rastie. Interkalovať možno aj prechodné kovy, kovy alkalických zemín a neprechodné kovy pomocou reakcií s halogenidmi kovov, ďalej rôzne oxidy, sulfidy a oxokyseliny. Reverzibilná interkalácia oxokyselín vedie k tvorbe solí grafitu [50]. Úpravou napr. vločkového grafitu interkalačnými činidlami (kyselina sírová apod.) možno získať grafit so zníženou hustotou tzv. **expandovaný grafit**. Interkalačné činidlo upravuje medzirovinnú vzdialenosť (zväčšuje ju). Medzi vrstvami grafitu vznikajú stechiometrické zlúčeniny. Rozklad zlúčenín je možný za zvýšenej teploty, dochádza k prechodu zlúčenín do plynnej fázy, čím sa zvyšuje intramolekulárny tlak v grafitе. Dochádza k ďalšiemu zvyšovaniu medzirovinnej vzdialenosti, tým zvýšeniu merného povrchu. Výsledkom je expandovaný grafit bez obsahu zlúčenín.

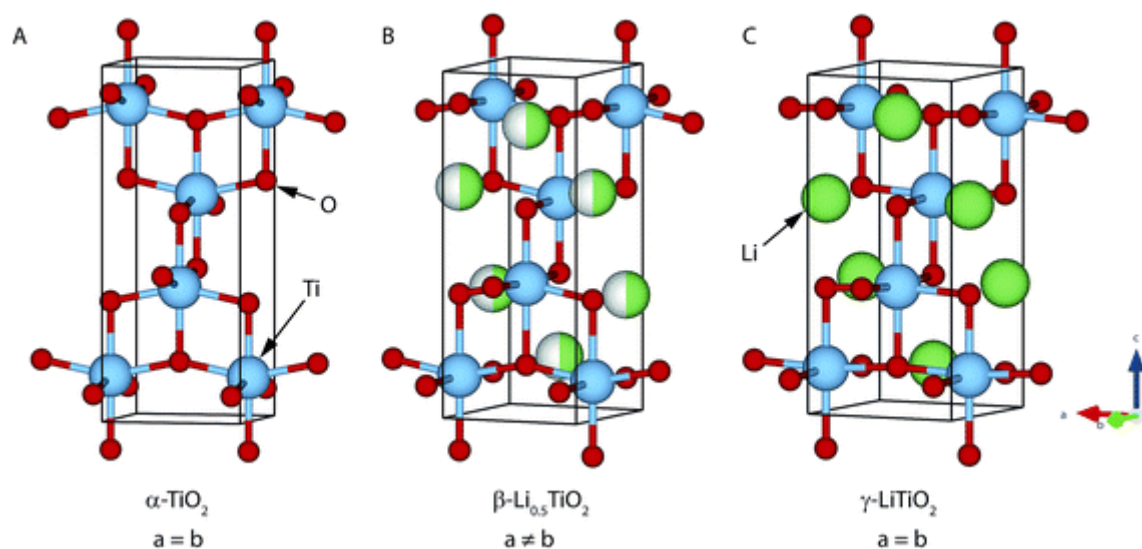
Grafitovou elektródou interkalovanou Li sa zaoberá Choi et al. v práci [101]. Autori považujú za najväčší problém grafitových elektród nízku Coulombickú efektivitu a cyklickú stabilitu. Pripravili Li interkalovanú grafitovú elektród s riadenou SEI pasívnou vrstvou s obsahom predovšetkým Li_2CO_3 ako to naznačuje analýza energiovo-disperznou spektroskopiou (EDS) s potvrdením väzbových stavov metódou XPS alebo FTIR. Proces syntézy interkalovanej grafitovej elektródy s následnou pasiváciou bol dvojkrokový, pozostával s interkalácie nasledovanej oxidáciou. Východiskovým materiálom bol syntetický grafit. Proces bol zahájený tepelnou úpravou grafitového prášku v prítomnosti pár Li. Atómy Li interkalovali medzi vrstvy grafitu. Následne bolo Li na grafitovom povrchu oxidované v atmosfére vzduchu. Proces je znázornený na Obr. 3.13 [101]. Elektrochemické merania preukázali zvýšenie Coulombickej efektivity a ochrannú funkciu pasívnej vrstvy voči rozkladu elektrolytu. Zvýšenie efektivity a stability materiálu pri cyklovaní autori hodnotia ako vhodnú stratégiu pre aplikácie grafitu v elektródových materiáloch.



Obr. 3.13: Dvojkrokový proces prípravy Li interkalovaného grafitu s riadenou tvorbou pasívnej vrstvy [101]

Vhodným materiálom anód s veľkou kapacitou je tiež **anatas**, chemicky ide o oxid titaničitý TiO_2 . Lítáciou vznikajú spinely LTO, používané v obmedzenej miere pre LIB články, vykazujú výbornú cyklickú stabilitu, ale dosahujú nižšie napätia článku voči štandardným katódam. LTO články tak majú oproti grafitovým nižšie výkonové charakteristiky. Výhodou oproti grafitu sú malé objemové zmeny pri interkalácii/deinterkalácii [98]. Teoreticky je možné interkalovať 1 atóm Li na jednotku oxidu a získať podvojnú chemickú zlúčeninu LiTiO_2 . Prakticky je však stechiometria iná, vyjadrením chemického vzorca pomocou stechiometrického koeficientu z sa dostáva vzorec Li_zTiO_2 . Reálna hodnota z sa v interkalačných elektródových zlúčeninách pohybuje na úrovni 0 až 0,025 pri jednofázovej premene v pevnom roztoku. Ďalšia interkalácia prebieha v dvojfázovej reakcii v stechiometrickom rozsahu $0,025 < z < 0,5$ medzi tetragonálnym $\text{Li}_{0,025}\text{TiO}_2$ ($\alpha\text{-TiO}_2$) a ortorombickým $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ ($\beta\text{-Li}_{0,5}\text{TiO}_2$). Interkalácia nad $z = 0,5$ je obmedzená kineticky pomalou difúziou Li. Transformácia na $\gamma\text{-LiTiO}_2$ sa týka len malého množstva nanočastíc s veľkosťou pod 7 nm pri izbovej teplote. Významná je termodynamická stabilita a zloženie systému $\alpha\text{-TiO}_2$ a $\beta\text{-Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ v závislosti na veľkosti častíc. V časticiach väčších ako 50 nm, koexistujú obidve fázy v jednej častici, v menších časticiach nie je koexistencia fáz stabilná. Transformácie medzi $\alpha\text{-TiO}_2$ a $\beta\text{-Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ pri pomalých rýchlostiach vybíjania (C/120) sú nerovnovážnej povahy a týkajú sa malých aj veľkých častíc. Obsah Li v jednotlivých fázach sa líši od rovnovážneho zloženia pri rovnakom stave interkalácie (lítácie). Účinok je výraznejší u menších častíc (15 nm). Pri vyšších rýchlostiach cyklovania sa podstatne zvyšuje rozpustnosť Li v anatase, kontinuálny fázový prechod medzi $\alpha\text{-TiO}_2$ a $\beta\text{-Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ však nebol zaznamenaný ani pri rýchlosti na úrovni 20C. Zvýšenie teploty na 80 °C vedie k výraznému zlepšeniu elektrochemických vlastností elektródy, reakcia však stále prebieha dvojfázovo. Rozpustnosť Li presahuje termodynamické limity a rastie so zvyšujúcou sa rýchlosťou cyklovania u obidvoch foriem (kinetické dôvody, najmä nízka difuzivita Li). Analýzou veľkosti kryštalických domén pri lítácii bola zistená zmena mechanizmu z klasickej dvojfázovej reakcie (nukleácia a rast), kde súčasne reagovali častice veľkosti 100 nm až k postupnej dvojfázovej reakcii mechanizmom dominovo-kaskádovým pre častice veľkosti 25 nm. Deinterkalácia (de-lítácia, extrakcia) prebieha jednofázovým mechanizmom, môže ísť o vlastnú fázovú separáciu zlúčenín, pričom výsledné zlúčeniny sú rôznej symetrie. Neprítomnosť kontinuálnych štrukturálnych fázových prechodov negatívne ovplyvňuje kinetiku elektródových reakcií. Zlepšenie kinetiky je možné zrejme dosiahnuť použitím vysokorýchlostných, stabilných elektródových materiálov, ktoré nevykazujú fázové separácie alebo fázovo oddelené zlúčeniny s izoštrukturálnymi fázami. Za energeticky priaznivejšie sú považované jednofázové premeny [102]. Li tvorí s TiO_2 zlúčeniny spinelového typu, kryštalizujúce v kubickej sústave, ktoré majú rôzne stechiometrického a fázové zloženie, v závislosti od úrovne lítácie resp. nabitia článku napr. $\text{Li}_7\text{Ti}_{15}\text{O}_{12}$

s delítovanou formou $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [98]. Kryštalické formy jednotlivých vyššie komentovaných fáz LTO sú zobrazené na Obr. 3.14 [102]. Zlepšovanie vlastností a eliminácia nedostatkov LTO je možná dopovaním napr. B_2O_3 [103] alebo prechodnými kovmi ako Co [104].



Obr. 3.14: Kryštalické štruktúry: (A) tetragonálny $\alpha\text{-TiO}_2$, (B) ortorombický $\beta\text{-Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ a (C) tetragonálny $\gamma\text{-LiTiO}_2$ [102]

3.5 Hodnotenie elektrochemických vlastností článkov

Vývoj inštrumentálnych experimentálnych zariadení v oblasti elektrochémie za posledné dekády napredoval obrovským tempom.

Rozvoj polovodičovej techniky, digitalizácia a nárast výpočtovej kapacity počítačových zariadení, umožnili aplikovanie a spracovávanie zložitých signálov s veľmi zložitými matematickými operáciami na oblasť výskumu elektrochemických článkov. Najuniverzálnejšou metódou sa javí metóda EIS. EIS má výhodu, že sa jedná o nedeštruktívnu skúšku a poskytuje množstvo kvalitatívnych a kvantitatívnych výsledkov o mechanizmoch fyzikálnych a chemických dejov, ktoré prebiehajú rôznou rýchlosťou v elektrochemickom systéme, tj. skúmajú sa procesy vo frekvenčnom spektre. Zdrojom kvantitatívnych informácií v systémoch s elektrochemickými reakciami sú voltametrické metódy, obľúbená a pomerne jednoduchá technika je cyklická voltametria (CV). Reverzibilné články je potrebné skúmať z hľadiska zmien v priebehu ich životnosti tj. cyklov nabíjania a vybíjania. Na skúmanie cyklovania je možné využiť napr. techniku galvanostatického cyklovania s obmedzením potenciálu (galvanostatic cycling with potential limitation, GCPL).

3.5.1 Stanovenie difúzneho koeficientu elektrochemicky

Z elektrochemických metód sú často využívané tzv. titračné techniky napr. technika potenciálového prerušenia titrácie (PITT, potential intermittent titration technique).

V potenciostatickom režime je potenciostatické zariadenie coulombmetrom. Získavaným experimentálnym parametrom je teda náboj v závislosti na čase. V zjednodušenom prístupe, uvažovaním sférických častíc a pri voľbe vhodných počiatkových a hraničných podmienok je možné využiť aproximáciu druhého Fickovho zákona pre krátke difúzne časy. Difúzny koeficient je potom odvodený podľa tohto zákona a určený zo smernice lineárnej závislosti náboja Q na druhej odmocnine času \sqrt{t} . Nevýhodou tejto techniky je nutnosť poznať presné koncentrácie aktívnych častíc na začiatku a na konci zvoleného potenciálového skoku a tiež potreba poznať elektroaktívnu plochu všetkých častíc [105].

Podobnou technikou, ktorá ale využíva prúdové skoky je technika prúdového prerušenia titrácie (GITT, galvanostatic intermittent titration technique). Difúzny koeficient je získavaný ako potenciálová odpoveď na malý a konštantný prúdový pulz. Opäť je dôležitou veličinou čas trvania pulzu. Difúzny koeficient je odvodený z potenciálovej zmeny napätia mernej cely počas trvania pulzu. Nevýhodou je, že táto technika zanedbáva potenciálový úbytok IR a tiež je nutné poznať presnú plochu rozhrania elektrolyt-elektroda. Naopak veľkou výhodou GITT je možnosť vyjadrenia chemického difúzneho koeficientu ako funkcie potenciálu [106].

Najstarším elektrochemickým prístupom vyhodnotenia difúzneho koeficientu je metóda CV. Z voltampérogramov môže byť odvodený na základe platnosti Randlesovho-Ševčíkovho vzťahu, ktorý však platí len pre mechanizmus čiastkových reakcií tj. oxidácie a redukcie na elektróde. K dispozícii sú už aj analytické riešenia pre výpočet difúzneho koeficientu pre tok hmoty, tieto sú ale značne obmedzené na prípad čistých difúzných alebo difúžno-konvektívnych podmienok. Ďalšou možnosťou je semiintegrálna analýza, ktorá umožňuje linearizovať problém výpočtu difúzneho koeficientu pre prenos jedného elektrónu a vyhnúť sa riešeniu zložitých kinetických mechanizmov, ktorých znalosť je často podmienkou na správne vyhodnotenie difúzneho koeficientu pomocou CV. Existujú aj ďalšie alternatívy výpočtu difúzneho koeficientu pomocou CV napr. fitovanie simulovaných voltametrických parametrov na experimentálnych dátach alebo využitie celých kriviek prúd-potenciál. Avšak aj tieto postupy majú svoje obmedzenia. Teoretické vzťahy sú platné len pre určitý reakčný

mechanizmus a kinetiku a fitovanie simulovaných dát vyžaduje formuláciu primeraného mechanistického modelu, pričom výpočet je časovo náročný a veľmi citlivý na počiatočné elektrochemické parametre celého systému [107].

Na využití striedavého napätia a prúdu sú založené metódy impedančných spektroskopii EIS. Prúd alebo napätie sú kontrolované veličiny. Impedančné spektrum sa získava meraním v širokom frekvenčnom rozsahu. V meranom rozsahu zodpovedajú určité frekvencie rôznym dejom. Výsledkom analýzy sú ekvivalentné obvody, ktoré modelujú prebiehajúce deje pomocou elektrochemických elementov. Na vyhodnotenie difúzie sa pri analýze dát uvažujú frekvencie a parametre prislúchajúce difúznym dejom. Prvotným prístupom je model uvažujúci Warburgov difúzny element, ktorý nahrádza v modeli difúzny proces polonekonečnej difúzie. Impedancia tohto prvku je závislá od difúzneho koeficientu a frekvencie aplikovaného napätia/prúdu. Veľkou výhodou je veľmi jednoduchá interpretácia pri skúmaní difúzie iónov do elektroaktívneho materiálu, principiálne jednoduché a rýchle merania a priamy vzťah získaných dát k difúznemu koeficientu. Nevýhodou je citlivosť metódy na presne definované podmienky, tiež je nutné poznať množstvo aktívneho materiálu v elektróde (hmotnosť, molárny objem) a gradient OCP podľa presnej koncentrácie elektroaktívnych iónov [108]! Chemický difúzny koeficient, je však možné získať za predpokladov hranicami obmedzenej difúzie konečnej dĺžky difúznej cesty, doplnením Warburgovho difúzneho elementu o prvky súvisiace s kapacitnými zmenami pri formácii kryštálových štruktúr, tvorby vrstvy SEI apod. v aktívnych časticiach. V tomto prípade je nutné poznať presnú geometriu častíc a ich geometrické parametre. Tento spôsob je vhodný pre kombináciu EIS s metódami umožňujúcimi analýzu častíc ako sú EIS, adsorpčné izotermy, laserová analýza atď. Vzhľadom k tomu, že uvedené metódy sú bežnou súčasťou komplexnejšej analýzy častíc aktívneho materiálu je EIS v kombinácii s ďalšími metódami zvolená pre vyhodnotenie difúzných dejov aj v tejto práci.

3.5.2 Elektrochemická impedančná spektroskopia

Pomocou metódy EIS je možné identifikovať fyzikálne faktory vplyvajúce na elektrochemické reakcie systému a jeho odvodené fyzikálne vlastnosti.

Výhodou EIS je nedeštruktívne meranie elektrochemických charakteristík vzorky. Princípom metódy je aplikácia najčastejšie harmonického signálu sínusového priebehu a sledovanie odozvy systému na aplikovaný signál. Sledovanou veličinou je impedancia, ktorá kvalitatívne a kvantitatívne zodpovedá zmenám signálu vzhľadom k procesom prebiehajúcim v sledovanom systéme. Impedancia je veličina, ktorá je frekvenčne závislá vzhľadom k budiacemu signálu, v prípade EIS je to najčastejšie harmonický signál. Z týchto dôvodov je impedancia komplexnou veličinou a je úmerná odozve systému na aplikovaný budiaci signál. Z teórie elektrických obvodov ide o analógiu Ohmovho zákona v lineárnych stacionárnych obvodoch, kde je elektrický odpor R konštantou úmernosti medzi jednosmerným elektrickým prúdom prechádzajúcim daným prvkom pri určitom aplikovanom napätí. Získať impedančnú charakteristiku reálneho systému, ktorý je tvorený elektródami (môže ísť o študovaný materiál) a elektrolytom, z nameraných impedančných spektier je vzhľadom k distribúcií prúdov po povrchu elektródy komplikované. Odozva je daná mnohými faktormi, ktoré sa pri kontakte elektródy s elektrolytom uplatňujú, geometria, difúzne procesy, javy na rozhraní apod. Impedancia podlieha určitej miere distribúcie, čiže rozdelenia na základe zákonov pravdepodobnosti, a je priamo spojená s distribúciou prúdov a potenciálov v systéme, najmä v okolí analyzovanej elektródy. Na fyzikálnu interpretáciu dát sa využije vhodný fyzikálny model, ktorý správanie elektrochemického systému tj. vzťah medzi vstupným budiacim signálom a odozvou vhodne popisuje. Pretože sa sledujú elektrické

veličiny, môže byť za fyzikálny model považovaný elektrický obvod zostavený z vhodných prvkov tzv. *ekvivalentný obvod*. Modelov, tzn. ekvivalentných obvodov (EO), ktoré sú v dobrej zhode s fitovanými dátami existuje pre jeden systém vždy niekoľko. Cieľom konfigurácie a nastavenia experimentu je meranie v tzv. ustálenom stave (steady state) aby nedochádzalo k významným časovým zmenám alebo zmenám vlastností systému vplyvom veľkého aplikovaného signálu (tzv. linearizácia).

Impedančné charakteristiky materiálu je možné získať zaznamenávaním odozvy napr. prúdovej (prakticky však napäťovej) na aplikovaný signál harmonického priebehu. Aplikovaný signál má časový priebeh definovaný vzťahom:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t + \varphi_E) \quad (3.17)$$

kde E_0 je amplitúda vstupného napätia, ω uhlová frekvencia, t je čas a φ_E je fázový posun potenciálu. V priebehu merania sa nemení amplitúda, ale frekvencia signálu. Prúdová odozva i_t na aplikovaný potenciál je tiež časovo závislá veličina daná vzťahom [109]:

$$i_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi_i) \quad (3.18)$$

kde I_0 je amplitúda prúdovej odozvy, ω uhlová frekvencia, t je čas a φ_i je fázový posun prúdu. Elektrický potenciál E_t a elektrický prúd sú voči sebe fázovo posunuté v prípade odozvy od impedančného prvku platí:

$$\phi = \varphi_i - \varphi_E \quad (3.19)$$

kde ϕ je fázový rozdiel medzi potenciálom a príslušným prúdom. Spracovaním získaného signálu Fourierovou analýzou, tj. prevodom z časovej do frekvenčnej domény, je možné výsledky zobraziť pomocou impedančných spektier. Impedancia je podľa Ohmovho zákona a spojením vzťahov 2.1, 2.2 a 2.3 vyjadrená závislosťou:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t + \varphi_E)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi_i)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t + \varphi_E)}{\sin(\omega t + \varphi_E + \phi)} \quad (3.20)$$

S použitím Eulerovho vzťahu pre komplexné číslo je komplexná impedancia Z :

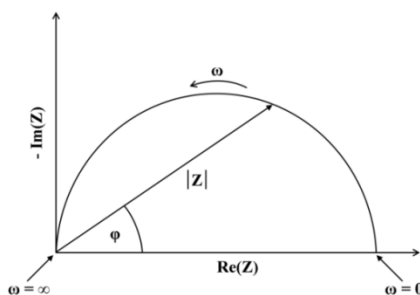
$$Z = \exp(j\phi) = Z' - j \cdot Z'' \quad (3.21)$$

pričom Z' je reálna zložka impedancie, Z'' imaginárna a j je komplexná jednotka.

Výsledkom meraní EIS sú teda impedančné spektrá. Impedančné spektrá sú zobrazením reálnych obvodových prvkov a ich typickej odozvy na budiaci signál. Cieľom impedančných meraní je teda interpretácia spektier vhodne zvoleným EO, ktorý je fyzikálnym modelom popisujúcim reálny elektrochemický systém. Z teórie elektrických obvodov sa rozoznávajú podľa ich odozvy na vstupný signál v zásade dva druhy elektrických prvkov a to *lineárne* a *nelineárne*. Lineárnymi prvkami sú typicky Ohmické odpory, na ktorých dochádza k úbytku napätia a energia je disipovaná na teplo. Základné prvky sú vzhľadom na zložitú situáciu a javy, ku ktorým dochádza v batériách doplnené o difúzne prvky, ktoré nie sú priamo analogické klasickým obvodovým prvkom, ale popisujú limity v distribúcii prúdov difúziou iónov alebo elektrónov prostredím [35,110].

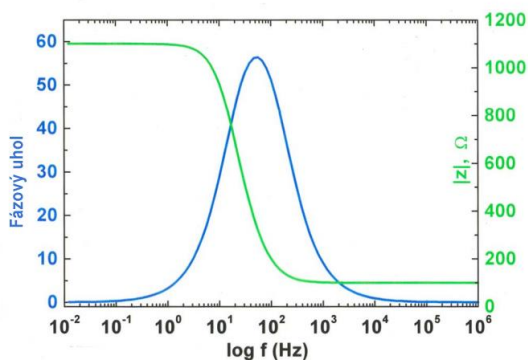
Problematika reprezentácie výsledkov EIS má niekoľko riešení. Výsledky získané EIS sa zobrazujú do grafov najčastejšie dvomi spôsobmi. Prvou formou zobrazenia sú *Nyquistove* diagramy, predstavujúce závislosť záporne vzatej imaginárnej zložky impedancie (resp. admitancie) na reálnej zložke impedancie (resp. admitancie). Grafické znázornenie Nyquistovho diagramu modelu tzv. zjednodušenej Randlesovej cely je na Obr. 3.15 [111]. V diagrame na Obr. 3.15 je zobrazená závislosť $-\text{Im}(Z)$ na $\text{Re}(Z)$ a impedančnou krivkou je

polkružnica. V grafe nie je explicitne uvedená závislosť impedancie na frekvencii. Údaje na impedančnej krivke sú vynesené v grafe od vysokých frekvencií (vľavo) až po frekvencie nízke (vpravo), čo na obrázku vyjadruje uhlová frekvencia ω . Ďalej je tu zobrazený fázor impedancie s modulom $|Z|$ a fázovým uhlom φ . Impedančné krivky v grafe môžu byť sploštené smerom k osi x , ide o nedokonalosť kapacitného správania, ktoré sa matematicky prejaví vo výslednej závislosti hodnotou frakčného koeficientu n (prvok konštantného fázového posunu).



Obr. 3.15: Závislosť imaginárnej zložky impedancie na reálnej, Nyquistov diagram [111]

Druhou dôležitou formou reprezentácie dát získaných EIS je *Bodeho diagram*. Bodeho diagram predstavuje závislosť modulu komplexnej impedancie $|Z|$ (resp. fázového uhlu φ) na frekvencii. Obidve veličiny sú často uvedené v logaritmickej škále tzn. používajú sa logaritmické, prípadne semilogaritmické súradnice. V grafe na Obr. 3.16 sú uvedené závislosti modulu impedancie $|Z|$ (zelená krivka) a fázového uhla φ , vyjadrujúcim fázový posun medzi prúdom a napätím (modrá krivka) na frekvencii (v logaritmickej mierke). Z grafu je zrejmé, že najväčší fázový posun (maximum fázového uhla) je v inflexnom bode krivky závislosti modulu impedancie na frekvencii. Frekvencia v diagrame rastie zľava doprava. Výhodou je explicitné zobrazenie frekvencie a zo stratového činiteľa (fázový posun) je možné určiť počet nezávislých časových konštánt, čo pomáha pri konštrukcii ekvivalentného obvodu (počet a charakter impedančných prvkov v obvode zodpovedá počtu lokálnych extrémov v priebehu fázového uhla na frekvencii, prípadne počtu inflexných bodov v priebehu modulu impedancie na frekvencii).



Obr. 3.16: Závislosť modulu $|Z|$ a fázového uhlu na frekvencii, Bodeho diagram

Na vyhodnotenie analýzy prevedenej pomocou EIS sa volí vhodný model, ktorý matematicky popisuje nameranú závislosť. Ide o fitovanie závislosti vhodnou matematickou funkciou. Modelom je EO, ktorý je zostavený z elektrických prvkov. Problematika voľby EO

nie je jednoduchá, existuje niekoľko všeobecných pravidiel, ktoré dávajú návod na voľbu vhodného obvodu:

- 1) obvod by mal obsahovať, čo najmenší možný počet prvkov,
- 2) štatistická chyba fitovania nameraných dát (preloženie krivkou) by mala byť čo najmenšia,
- 3) štatistická chyba stanovenia parametrov jednotlivých prvkov by mala byť čo najmenšia,
- 4) zvolené prvky obvodu musia zodpovedať skutočnej fyzikálnej realite prebiehajúcich dejov.

Problémom EIS je ekvivalencia viacerých obvodov. Prakticky to znamená, že určité dáta je možné fitovať niekoľkými rôznymi modelmi a získať dokonca podobné numerické riešenie. Z toho vyplýva, že metóda EIS nemôže byť použitá ako jediný spoľahlivý zdroj informácií o správaní sledovaného systému a výsledky by mali byť potvrdené ďalšími nezávislými metódami. Zloženie EO využíva princípy matematickej analýzy v tzv. harmonickom ustálenom stave, v komplexnom obore. Všetkým prvkom obvodu je možné priradiť vlastnú impedanciu Z a následne ich radiť do série, potom pre celkovú impedanciu EO Z_{eq} platí:

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n \quad (3.22)$$

alebo prvky radiť paralelne a potom pre Z_{eq} pri paralelnom usporiadaní platí:

$$Z_{eq} = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot \dots \cdot Z_n}{Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n} \quad (3.23)$$

Výsledná celková impedancia je kombináciou paralelno-sériových usporiadaní prvkov v obvode. Najdôležitejšími prvkami ekvivalentných obvodov pre analýzu EIS dát sú rezistor R , kapacitor C a induktor L a ďalej difúzne elementy, Warburgova impedancia, Gerischerova impedancia apod. Dôležitým doplnením týchto prvkov je element konštantného fázového posunu (CPE, constant phase element), ktorý bol zavedený pre aproximáciu neideálneho (predovšetkým kapacitného) správania prvkov. Impedancia prvku CPE je definovaná vzťahom:

$$1/Y_0(j\omega)^n \quad (3.24)$$

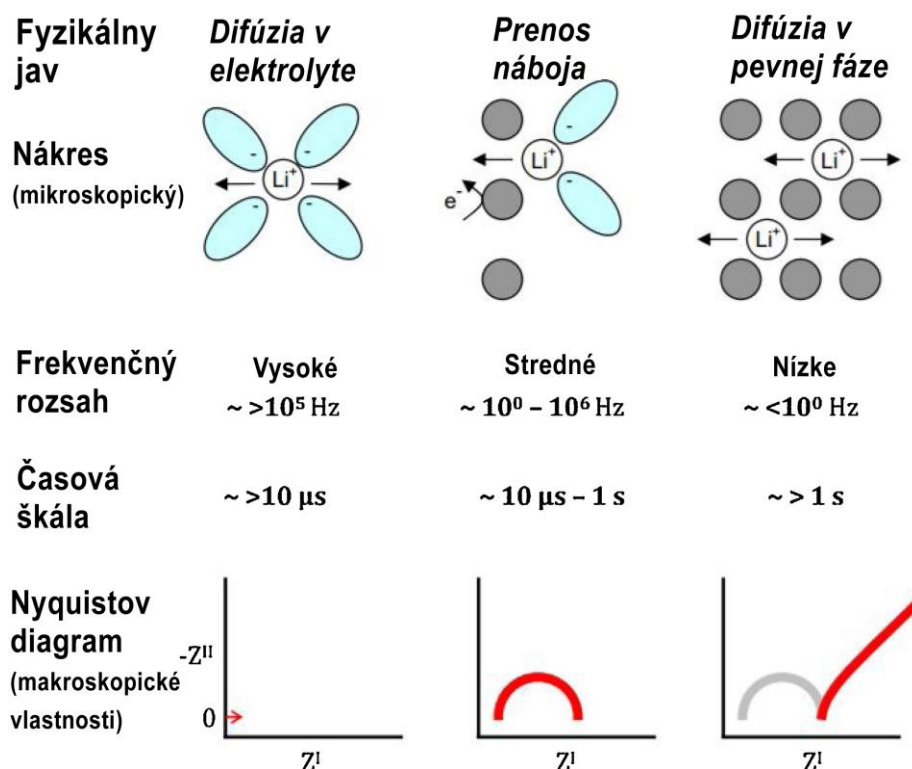
kde veličina Y_0 je frekvenčne nezávislá, a pre hodnotu frakčného koeficientu $n = 1$ má rozmer kapacitancie ($F \cdot cm^{-2}$) a pre $n \neq 1$ má rozmer $s^n \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-2}$, j je imaginárna jednotka [110].

Vlastnosti jednotlivých elektrických a elektrochemických prvkov definované matematickým vzťahom, používaných pri skladaní modelov simulujúcich výsledky získané metódou EIS sú uvedené v Tab. 3.2 [35,109,110]. Prvé tri komponenty (R , C a L) sú analógiami klasických elektrických prvkov z elektrických obvodov. Ostatné, s výnimkou CPE, sú špecifické elektrochemické prvky, ktoré súvisia s difúznymi pochodmi prebiehajúcimi v roztokoch elektrolytov, na rozhraní elektródy a elektrolytu, prípadne zasahujúce až do objemu materiálu elektródy. Prvok CPE uľahčuje fitovanie nameraných dát v prípade neideálneho správania systému, je to univerzálny prvok.

Tab. 3.2: Elementárne obvodové komponenty pre analýzu EIS dát [35,109,110]

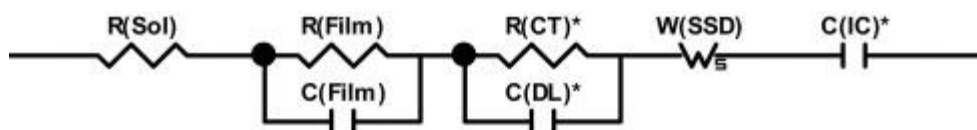
Element obvodu	Značka	Impedancia	Admitancia
rezistor	R	R	$1/R$
kapacitor	C	$1/j\omega C$	$j\omega C$
induktor	L	$j\omega L$	$1/j\omega L$
Warburgova impedancia (nekonečná difúzia)	W	$1/Y_0 \sqrt{j\omega}$	$Y_0 \sqrt{j\omega}$
Warburgova impedancia (polonekonečná difúzia)	T	$1/Y_0 \sqrt{j\omega} \cdot \coth(B\sqrt{j\omega})$	$\tanh(B\sqrt{j\omega})/Y_0 \sqrt{j\omega}$
Rotujúca disková elektróda	O	$\tanh(B\sqrt{j\omega})/Y_0 \sqrt{j\omega}$	$Y_0 \sqrt{j\omega} \cdot \coth(B\sqrt{j\omega})$
Gerischerova impedancia	G	$1/Y_0 \sqrt{k + j\omega}$	$Y_0 \sqrt{k + j\omega}$
CPE	Q	$1/Y_0 (j\omega)^n$	$Y_0 (j\omega)^n$

Pre LIB je typických niekoľko procesov, ktoré sa v EIS spektrách prejavujú v závislosti na SOC. Vo fyzikálnom modeli tj. EO sa v rôznych frekvenčných intervaloch uplatňuje difúzia iónov elektrolytom, difúzia cez rozhrania elektrolyt/častice a v pevnej fáze, prenos náboja, elektródové reakcie apod. Niekoľko dôležitých procesov odohrávajúcich sa vzhľadom k ich časovej škále a ich priebeh v spektre je zobrazených na Obr. 3.17 [42].



Obr. 3.17: Reprezentácia prenosu hmoty v EIS spektre LIB[42]

EIS sa používa aj na štúdium grafitových elektród. EO sa volí na základe známych poznatkov o fyzikálnych a chemických procesoch. Chémia v LIB článku má veľký vplyv na výsledné impedančné spektrum. Existuje viacero interpretácií impedančných spektier systémov grafitová anóda a vybraná katóda. Jeden z možných modelov vhodných pre interpretáciu spektier s grafitovou elektródou je na Obr. 3.18 [74]. Členy RC sú súčtom odoziev z anódy a katódy. Pôvod kapacitných odoziev je vo vrstve SEI, ktorá je vytvorená na anóde aj katóde. SEI sa správa ako dielektrikum. Vrstva SEI zložená hlavne z oxidov prechodných kovov typu MeO_2 na katóde je tenšia a preto spektru dominuje. Dielektrické konštanty SEI vrstvy na anóde a katóde sú podobné, preto je ich ťažké rozlíšiť. Paralelný Ohmický odpor v obidvoch RC členoch je daný schopnosťou katiónov Li^+ penetrovať vrstvu SEI. Na analýzu interkalačného správania a difúzie v pevnej fáze je potrebné merať pri nízkych frekvenciách pod 50 mHz [74].



Obr. 3.18: Typický EO používaný na interpretáciu nameraných spektier LIB, zahŕňa: odpor elektrolytu $R(\text{Sol})$, dva (niekedy až 4) RC členy predstavujúce difúziu pevnou vrstvou (Film) a kapacitné správanie dvojvrstvy (DL), Warburgov prvok (SSD) vyjadrujúci difúziu pevnou fázou a procesy v pevnej fáze a medzifázový prvok spojený s interkaláciou (IC) (potenciálovo závislá odozva) [74]

3.5.3 Galvanostatické cyklovanie s obmedzeným potenciálom

Metóda simuluje cyklovanie akumulátora v galvanostatickom móde.

Akumulátor je možné nabíjať alebo vybíjať pri definovanom prúde s nastaveným potenciálovým obmedzením. Hodnoty potenciálu sú získavané počas stavu nezaťaženeho obvodu (open circuit voltage, OCV). Namiesto záznamu OCV počas cyklovania môže byť aplikovaný konštantný potenciál až do dosiahnutia limitného potenciálu. GCPL môže byť použité na stanovenie difúzných koeficientov, mobilných zložiek v elektróde. Kontrolovaným prúdom, môže byť eliminovaný aj efekt Ohmického potenciálového spádu v článku.

4 CIELE PRÁCE

Cieľom práce je charakterizácia a porovnanie elektrochemických vlastností vybraných záporných interkalačných a inzerčných elektródových materiálov určených pre lítium-iónové a sodno-iónové akumulátory.

Materiály: prírodný grafit 280H výrobcu Asbury Carbon Inc a syntetický Na_xTiO_2 budú skúmané z pohľadu štruktúrnych vlastností metódami SEM, porozimetriou BET s vyhodnotením ich elektrochemického správania metódami EIS, a GCPL so zameraním na stanovenie difúzných koeficientov Li/Na. Vzťah medzi získanými elektrochemickými vlastnosťami a kapacitnými a prúdovými charakteristikami bude analyzovaný. Získané výsledky budú interpretované z ohľadom na elektrochemické správanie sa použitých materiálov.

5 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

5.1 Prístroje a pomôcky

- Elektronový rastrovací mikroskop TESCAN, model VEGA 3 XMU
- Potenciostat BioLogic SAS, model VMP3

5.2 Použité materiály

- Pre prípravu grafitových elektród bola použitá hmota prírodného grafitu: označenie 280H, výrobca Asbury Carbons Inc., pôvodom so Srí Lanky,
- Pre elektródu typu titaničitanu sodného Na_xTiO_2 zlučenina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

5.3 Postup prípravy elektród

Proces prípravy, elektród pozostáva zo štyroch nezávislých krokov. Prvým je **syntéza a spracovanie elektródovej hmoty**.

Ako aktívne elektródové hmoty boli použité komerčne dostupné vzorky grafitu a syntetický titaničitan sodný. Na prípravu elektródovej hmoty je potrebné vytvoriť zmes aktívnej hmoty s ďalšími prísadami a to spojivovou fázou, prípadne pridávať prísady modifikujúce vodivosť vo vhodnom pomere zložiek. Najviac zastúpenou zložkou zmesi je aktívna hmota 70 až 80 %, spojivo a vodivá zložka sa pohybujú v intervale 5 – 10 %. Ako spojivo je vhodné využiť termoplastickú polymérnu hmotu s vhodnou viskozitou, kde je nevýhodou nutnosť použitia rozpúšťadla alebo syntetické kaučukové hmoty. Z termoplastov veľmi dobrými spojivovými vlastnosťami, mechanickou a teplotnou stabilitou disponuje polyvinylidén difluorid (PVDF), veľkou nevýhodou je nutnosť použitia toxických rozpúšťadiel napr. heterocyklický n-metyl-2-pyrrolidón. Spojivá majú vplyv na súdržnosť aktívneho materiálu a vodivej prísady a na kontakt elektródovej hmoty s prúdovým kolektorom. Vplyv na stabilitu, životnosť a elektrochemické charakteristiky je významným faktorom. Vodivou prísadou bol amorfný uhlík. Vodivé častice zlepšujú elektrický kontakt medzi časticami grafitu alebo Na_xTiO_2 a kolektorom prúdu. Ide o ďalší významný faktor majúci vplyv na životnosť, kapacitu a ďalšie elektrochemické charakteristiky. V počiatočných štádiách nabíjania sa môžu zúčastňovať interkalácie a podieľať sa tak na nábojovej kapacite elektródy, následne však dochádza k ich rozpadu a v priebehu ďalších cyklov je ich vplyv na kapacitu elektródy veľmi malý. Výsledné vlastnosti elektródy determinované prvým krokom spracovania majú teda niekoľko stupňov voľnosti. Chemické zloženie syntetizovaných alebo dostupných zdrojov aktívnej hmoty, spojivovej fázy a vodivej prísady, ich vzájomný pomer vnášajú do prípravy niekoľko voliteľných parametrov, ktoré budú mať vplyv na funkciu elektródy počas cyklovania, jej kapacitu, difúziu Li/Na a tiež stabilitu z hľadiska prebiehajúcich reakcií alebo bočných reakcií. Tento vplyv je možné študovať.

Druhým krokom je naniesenie viskóznej elektródovej hmoty na fóliu. Ako fólia bola použitá jednostranne leštená meď tvaru disku s hrúbkou 40 μm a priemeru 18 mm. Na vytvorenie definovanej vrstvy elektródovej hmoty boli použité závitové tyče, kde výška a hustota závitov udáva hrúbku vrstvy nanášanej elektródovej hmoty.

Elektródovú hmotu nanesenú na medený kolektor je potrebné zalisovať. Lisovanie je tretím procesným krokom prípravy elektródy. Na lisovanie je potrebné odpariť rozpúšťadlo,

použitý bol n-metyl-2-pyrrolidón. Sušením pri teplote 50 °C za atmosférického tlaku bol n-metyl-2-pyrrolidón odparený.

Konečným krokom bolo sušenie za účelom úplnej dehydratácie. Prítomnosť vody s reaktívnymi alkalickými kovmi je nežiaduca. Na sušenie bola využitá vákuová sušiareň so znížením tlakom. Na sušenie je potrebná dlhá doba sušenia asi 24 h. Po dosušení sa s elektródami pracovalo v ochrannej atmosfére Ar v rukavicovom boxe (glove boxe). Následne boli pripravené aj merné cely, do ktorých boli umiestnené elektródy pre ďalšie elektrochemické meranie.

5.4 Metodika merania

Z dôvodu vysokej reaktivity použitých materiálov a udržaniu definovaných podmienok bola merná cela zostrojená v ochrannej atmosfére Ar v glove boxe.

Pripravená elektródová hmota bola v glove boxe umiestnená do mernej cely typu EL-CELL v dvoj-elektrodovom zapojení. Elektródová hmota bola pracovnou elektródou (WE), ako protielektroda (CE) bude použitá Li/Na fólia s vrstvou separátora. Elektrolyt pre elektródu z grafitu 280H bol vytvorený rozsputením LiPF_6 v roztoku zloženého z etylesteru (EC) a dimetylesteru kyseliny uhličitej (DMC) v pomere 1:1 (elektrolyt A). Na meranie elektródy z Na_xTiO_2 boli použité až dva rôzne elektrolyty, prvý 1 M roztok chloristanu sodného (NaClO_4) v zmesi EC a DMC v pomere 1:1 (elektrolyt B) a druhý 1 M roztok hexafluorofosforečnanu sodného ($\text{Na}[\text{PF}_6]$) v zmesi EC a DMC v pomere 1:1 (elektrolyt C). Prehľad použitých elektrolytov je zvedený v Tab. 5.1.

Na elektrochemické merania bolo využité potenciostatické/galvanostatické zariadenie od firmy BioLogic VMP3. Meraním boli porovnané dva stavy študovaného materiálu a to základný stav po príprave elektródy a definovaný stav po 3 cykloch pri elektróde Na_xTiO_2 resp. po 10 cykloch pri prírodnom grafitu s využitím GCPL, ktorý umožní vytvorenie vrstvy SEI. Vytvorenie vrstvy SEI s vyhovujúcimi a konštantnými parametrami by malo byť uskutočnené po troch úplných pracovných cykloch nabíjania/vybíjania. Elektrochemické meranie s cieľom stanovenia difúzných koeficientov bude prevedené v potenciostatickom režime technikou EIS.

Tab. 5.1: Zloženie elektrolytov použitých pri experimentoch

Označenie	Sol' (koncentrácia $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	Zmes rozpúšťadiel (pomer hm.%)
elektrolyt A	LiPF_6 (1 M)	EC:DMC (50 : 50)
elektrolyt B	NaClO_4 (1 M)	EC:DMC (50 : 50)
elektrolyt C	$\text{Na}[\text{PF}_6]$ (1 M)	EC:DMC (50 : 50)

5.5 Meracie metódy a vyhodnotenie výsledkov

Voľba použitých metód zodpovedá zameraniu práce na preskúmanie interkalačných dejov v zápornej elektróde, stanoveniu niektorých kinetických parametrov v oblasti difúzneho riadenia procesu – difúzneho koeficientu pre Li/Na a vzťah kapacitnej a prúdovej charakteristiky k tomuto kinetickému parametru.

Elektrochemické merania prebiehali v definovanom prevádzkovom stave pripravenej elektródy a po vytvorení stabilnej vrstvy SEI. Na nastavenie parametrov merania a využitie možnosti vyhodnotenia prostredníctvom PC softwaru EC-Lab, bolo potrebné získať materiálové charakteristiky: merného povrchu materiálu, pórovitosti, molekulovej hmotnosti a približné hodnoty priemeru častíc v elektródových hmotách. Na uvedené charakteristiky materiálu boli využité analytické techniky morfolologickej analýzy pomocou SEM, obrazová analýza veľkosti častí s porozimetriou s využitím adsorpčnej izotermy Brunauer-Emmett-Teller (BET). Kinetické správanie interkalačnej elektródy je v priamom vzťahu s difúziou Li/Na. Zdrojom komplikácií pre stanovenie difúzných vlastností sú mnohé faktory chemické – bočné reakcie, tvorba SEI, vznik nových fáz; fyzikálne – anizotropia difúzie Li/Na, teplota, koncentrácia Li/Na pri rôznom SOC (repulzívne interakcie medzi iónmi Li^+/Na^+); štrukturálne napr. v prípade grafitu je to rôzna difuzivita paralelne s bazálnymi rovinami a kolmo na ne. Tieto faktory je ťažké postihnúť a je obvykle nutné eliminovať ich vplyv, prípadne zaviesť zjednodušenia, ktoré ale umožňujú získať zmysluplné a vzájomne porovnateľné výsledky. Výsledky by mali slúžiť k racionalizácii dizajnu elektródy, zvýšeniu predpokladov pre vysokorýchlostné elektródy a preskúmaniu možností chemickej a štrukturálnej stability pri záťaži pre daný materiál.

Východiskom úvah pre mechanizmus difúzie Li/Na v zápornom elektródovom materiáli je druhý Fickov zákon v diferenciálnom tvare:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (5.1)$$

Ide o parciálnu diferenciálnu rovnicu druhého rádu, ktorá vystihuje závislosť rýchlosti zmeny koncentrácie na parciálnych deriváciách druhého rádu priestorových súradníc. Nájdenie partikulárneho riešenia je podmienené znalosťou počiatočnej podmienky a aspoň dvoch okrajových podmienok. Nájdenie riešenia je ešte náročnejšie pokiaľ je difúzny koeficient D závislý okrem teploty a tlaku aj na koncentrácií, čo je častý prípad LIB. Prinajmenšom pre D platí Einsteinov vzťah:

$$D = \frac{uRT}{zF} \quad (5.2)$$

kde u je pohyblivosť iónu, R je univerzálna plynová konštanta, T termodynamická teplota, z nábojové číslo a F je Faradayova konštanta. Za predpokladu sférickej morfológie častíc, nulovej koncentrácie reaktantu na povrchu častice a jednorozmernej difúzie bez konvektívneho toku, možno transformáciou do sférických súradníc vyjadriť druhý Fickov zákon v tvare:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2D}{r} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \quad (5.3)$$

kde r je vzdialenosť od stredu guľovo symetrickej častice. Potom za počiatočnú podmienku

$t = 0$ a $0 < r < R_0$ je možné dosadiť $c(r, 0) = c^\infty$, čiže pôvodnú koncentráciu difundujúcej látky, kde R_0 je polomer guľovo symetrickej častice. Za okrajové podmienky:

$t > 0$ a $r = R_0$ tzn. vo vzdialenosti na povrchu častice, $c(R_0, t) = 0$ a

$0 < t < \tau$ a $0 < r = 0$ kde τ je čas, za ktorý sa difúzna vrstva rozšíri od okraja do stredu častice, $c(0, t) = C^\infty$. Riešenie potom možno očakávať v tvare:

$$c = a + \frac{b}{r} \quad (5.4)$$

kde sa problematika stanovenia difúzneho koeficientu redukuje na problematiku stanovenia koeficientov a a b z rovnice (5.4) vo vzťahu k (5.3). Dosadením do základnej Butler-Volmerovej kinetickej rovnice elektrochémie sa získa vzťah:

$$i = nFAD \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R_0} \quad (5.5)$$

Vzťah (5.5) sa dá vyjadriť v tvare časovej závislosti prúdu v danom mieste vo vzdialenosti r :

$$i = at^{-1/2} + \frac{b}{r} \quad (5.6)$$

Za uvedených podmienok je možné vyjadriť koeficienty:

$$b = \frac{nFADc^\infty}{R_0} \quad (5.7)$$

$$a = \frac{nFAD^{1/2}c^\infty}{\pi^{1/2}} \quad (5.8)$$

Vzťah pre difúzny koeficient odvodený z (5.7) a (5.8):

$$D = \frac{b^2 R_0^2}{\pi a^2} \quad (5.9)$$

Poslednú rovnicu (5.9) ako to vyplýva z tvaru rovnice (5.6) je možné využiť na chronoampérometrické stanovenie difúzneho koeficientu. Nevýhodou tohto prístupu je, že u interkalačných dejov sa v dôsledku už vymenovaných faktorov (značne závislých na SOC) vzájomných interakcií, bočných reakcií za tvorby nových fáz apod., skutočný difúzny proces odchyľuje od 2. Fickovho zákona. V takomto prípade je už koncentračná závislosť difúzneho koeficienta nezanedbateľná. Za predpokladu nekonvektívnej difúzie a pri podmienkach ohraničenej reflektívnej difúzie s konečnou dĺžkou, čo je splnené pri vyššie uvedenom usporiadaní experimentu je vhodné na štúdium kinetických difúznych procesov využiť EIS. Meraním EIS vo frekvenčnom rozsahu od kHz po jednotky až desatiny mHz sa v spektrálnej oblasti 50 mHz až 1 mHz prejavuje difúzia iónov do častíc elektródovej hmoty procesom difúzie v pevnej fáze. Vznik nových kryštalických štruktúr (kineticky nevýhodný proces) limitujúci difúziu sa objavuje pod frekvenciou 1 mHz. Tieto prejavy sú tiež významné z hľadiska porovnávania jednotlivých materiálov. Na základe postupov teórie elektrických obvodov metódou komplexnej analýzy po Laplaceovej transformácii, za podmienok stacionárneho stavu pri meraní EIS, možno zvoliť vhodný model EO a jeho elementy popísať matematickými vzťahmi podľa Tab. 3.2. Výsledný vzťah pre impedanciu Z , použitý ako závislosť na fitovanie EIS dát bude vždy závislý od použitej geometrie experimentu, materiálov, podmienok experimentu atď. Difúzny model vyjadrený ako EO tzv. Randlesov obvod je na Obr. 5.1. Tento model je možné aplikovať aj na výsledky EIS pre LIB alebo SIB elektródu pri zanedbaní ostatných dejov okrem difúzie. Pokiaľ sa uvažuje polonekončná difúzia bude impedancia tohto obvodu Z_W vyjadrená vzťahom:

$$Z_W = K\omega^{-1/2} - jK\omega^{-1/2} \quad (5.10)$$

kde K je konštanta, v ktorej sú zahrnuté elektrochemické parametre vrátane koncentračne nezávislého difúzneho koeficientu D , ω je uhlová frekvencia a j imaginárna jednotka. Zo vzťahu (5.10) vychádzajú všetky odvodenia pre difúzny koeficient a to tak, že sa v zmysle 2. Fickovho zákona vyjadří koncentračná závislosť na priestorových súradniciach a keďže impedancia je pomerom potenciálu a prúdu, pričom je splnený predpoklad konštantného fázového posunu medzi prúdom a napätím 45° bude platiť:

$$Z_w = |Z| \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) - j|Z| \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) \quad (5.11)$$

kde pre modul impedancie

$$|Z| = V_m \cdot (dE_{oc}/dx) / \left(\sqrt{2} z F m A D^{1/2} \right) \cdot \omega^{-1/2} \quad (5.12)$$

kde V_m je molárny objem lítiovaného materiálu, dE_{oc}/dx je gradient coulometrickej titračnej krivky, z nábojové číslo, F je Faradayova konštanta, m je množstvo aktívneho elektródového materiálu, A je plocha povrchu častíc a D difúzny koeficient. Potom dosadením (5.12) do (5.11) a porovnaním so vzťahom (5.10), vyjde pre konštantu K tzv. Warburgovský predexponenciálny faktor vzťah:

$$K = \frac{V_m \cdot (dE_{oc}/dx)}{\sqrt{2} z F m A D^{1/2}} \quad (5.13)$$

Zo vzťahu (5.13) už je možné vyjadriť difúzny koeficient, avšak stále za predpokladov ideálnej platnosti 2. Fickovho zákona a koncentračnej nezávislosti difúzneho koeficientu.

Zostavením obvodových rovníc pre aplikovateľné modely LIB a SIB elektród sa určí komplexný vzťah pre impedanciu s explicitným vyjadrením difúzných veličín. Impedancia potom môže byť dosadená do zovšeobecneného Ohmovho zákona, pričom prúd môže byť vyjadrený tak, že v rovnici vystupuje difúzny koeficient. Transformáciou komplexných impedančných vzťahov a elektrických veličín do elektrochemických veličín je možné vyjadriť vzťahy pre difúzny koeficient. Vzhľadom na to, že impedančné rovnice sú závislé od experimentálnej geometrie, geometrie častíc partikulárneho systému, chemickom zložení apod., prejavajú sa tieto faktory vo výslednom vzťahu pre difúzny koeficient. Prípady planárnej geometrie častíc platí vzťah:

$$D = \frac{l^2}{C_d \cdot R_d} \quad (5.14)$$

kde l je difúzna dĺžka, C_d je distribuovaná kapacita pri zanedbaní chemickej reakcie a sledovaní len difúzneho procesu a R_d je distribuovaný odpor. Difúzny koeficient pre prípad sférickej geometrie častíc:

$$D = \frac{r^2}{3 \cdot C_d \cdot R_d} \quad (5.15)$$

kde r je polomer sférických častíc a ostatné veličiny sú zhodné s predchádzajúcimi prípadom. Cylindrická geometria častíc má pre difúzny koeficient tvar:

$$D = \frac{r^2}{2 \cdot C_d \cdot R_d} \quad (5.16)$$

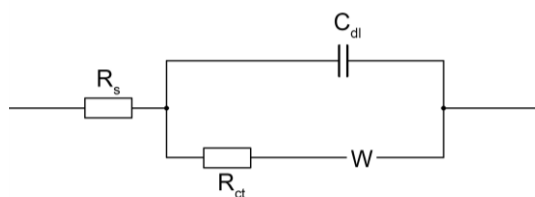
kde majú všetky veličiny význam ako v (5.15) [35].

Existuje ďalší modifikovaný postup [105], ktorý využíva výsledky EIS na stanovenie difúzneho koeficientu pri odchýlkach od 2. Fickovho zákona. Uvažuje sa v prvej fáze oblasť polonekonečnej difúzie, kde je fázový posun medzi prúdom a napätím 45° , tranzitívna oblasť a oblasť nekonečnej difúzie s fázovým posunom medzi prúdom a napätím blížiacim sa 90° . Difúzny koeficient v tranzitnej oblasti je určený preložením závislosti v tranzitívnej oblasti polynómom druhého stupňa a diferencovaním dZ_{im}/dZ_{re} v každom bode tranzitívnej oblasti tak, že riešením sústavy rovníc vyplývajúcich z impedančnej rovnice a derivácie dZ_{im}/dZ_{re} je difúzny koeficient vyjadrený frekvenčne závislým vzťahom:

$$D = \frac{\omega r^2}{2 \cdot \psi^2} \quad (5.17)$$

kde ψ je uhol vystupujúci ako parameter systému rovníc odvodených z impedančnej rovnice, ω je uhlová frekvencia a r je polomer sférických častíc, možné je tiež použiť niektorý zo zjednodušených vzťahov uvedených v literatúre a počítať difúzny koeficient pre každú frekvenciu zvlášť, týmto postupom sa však vnáša do stanovenia difúzneho koeficientu určitú nepresnosť [105,112].

Výpočtové postupy uvedené v tejto kapitole vedú k stanoveniu difúzneho koeficientu. Analýza, výhody, možnosti a podmienky za ktorých je možné tieto postupy aplikovať je predmetom rozsiahlych výskumov. V závislosti od podmienok merania a pripravených materiálov je vybraný postup transformácie na geometricky závislý difúzny koeficient (vzťahy 5.14-5.16). Tento postup je aplikovaný a získané výsledky EIS porovnávané so snahou objasniť kinetické deje pri interkalácii v skúmaných materiáloch a vzťahovať ich k ďalším známym elektrochemickým vlastnostiam. Predmetné je stanovenie difúzneho koeficientu s komentovaním možných zdrojov chýb a vzájomné porovnanie materiálov na základe hodnoty difúzných koeficientov pre Li/Na. Na fitovanie dát EIS možno v najjednoduchšom priblížení využiť model na Obr. 5.1, ktorý predstavuje tzv. Randlesov obvod s prvkom R_s , ktorý simuluje odpor elektrolytu, C_{dl} je kapacitou dvojvrstvy na rozhraní elektróda/elektrolyt, R_{ct} je odporom proti prenosu náboja touto vrstvou a W je Warburgov element modelujúci difúziu do polonekonečnej steny. Tento model predstavuje najjednoduchšiu simuláciu dejov na elektróde a prakticky býva doplnený ďalšími prvkami na spresnenie reálneho správania elektrochemického systému.



Obr. 5.1: Schéma Randlesovho obvodu vrátane difúzneho Warburgovho prvku

5.6 Analýza geometrie a povrchu častíc pomocou SEM a BET

V rámci tejto kapitoly praktickej časti práce sú na základe analýzy SEM aktívnych častíc stanovené geometrické charakteristiky potrebné pre riešenie difúzie v práci.

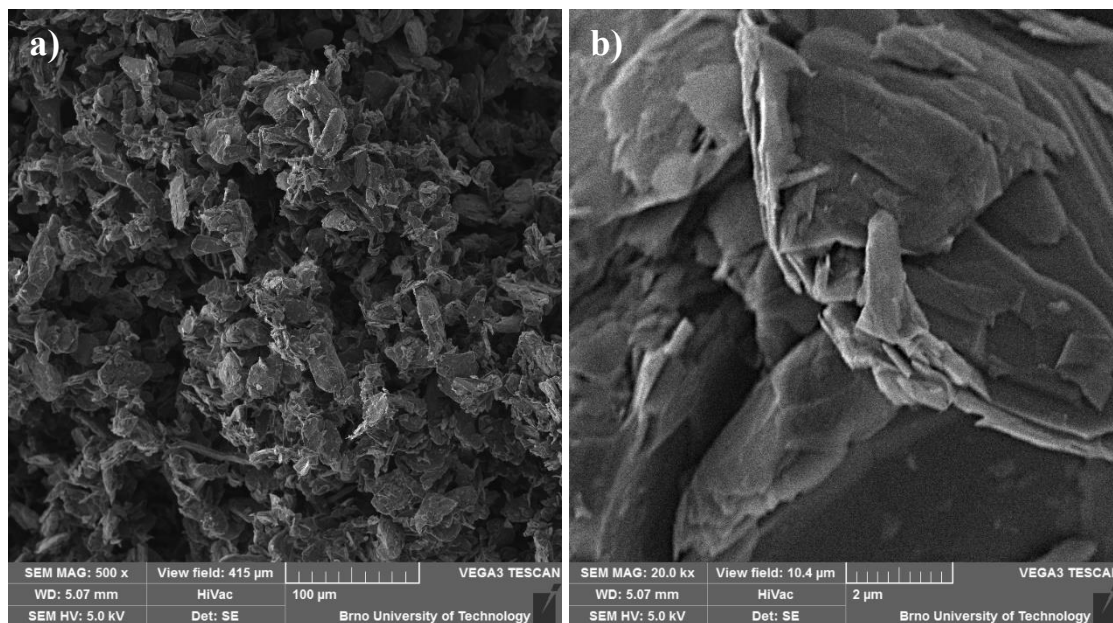
Snímky boli získané z rastrovacieho elektrónového mikroskopu Vega 3 TESCAN v režime sekundárnych elektrónov. Na získanie geometrických parametrov častíc zo SEM snímok je využitý vedecký software pre obrazovú analýzu ImageJ po transformácii na 8 bitový obrázok.

Veľkosť špecifického povrchu častíc bola skúmaná pomocou analyzátora častíc Quantochrome NovaWin na základe metódy adsorpčnej izotermy BET v dusíkovej atmosfére.

5.6.1 Častice prírodného grafitu 280H

SEM snímky častíc prírodného grafitu 280H od výrobcu Asbury Carbons Inc., sú na Obr. 5.2.

Pri detailnom zobrazení na Obr. 5.2 b) je vidieť nepravidelnosť častíc, ktoré majú štruktúru lupienkov. Dominuje jeden rozmer oproti ostatným dvom a sféricita je nízka. Základným geometrickým parametrom je dĺžka l .

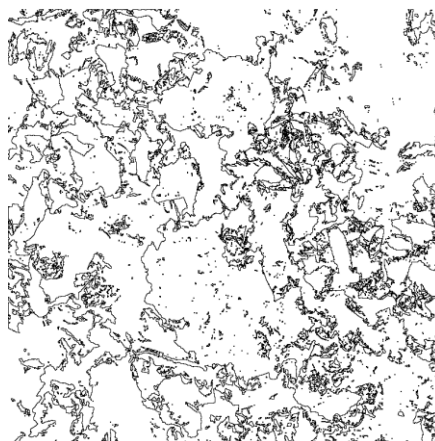


Obr. 5.2: SEM snímky aktívnych častíc prírodného grafitu 280H Asbury Carbons Inc., pôvodom zo Srí Lanky pri zväčšení: a) 500×, b) v detaile 20 000×

Analýzou snímky SEM pri 500-násobnom zväčšení v softwari ImageJ (Obr. 5.3) bola stanovená priemerná hodnota dĺžky planárnych častíc prírodného grafitu 280H Asbury Carbons Inc. Výsledky obrazovej analýzy a analýzy povrchu z metódy BET sú v Tab. 5.2.

Tab. 5.2: Veľkosť povrchu získaná z BET a dĺžka častíc prírodného grafitu 280H stanovená obrazovou analýzou

Geometria	S [m ² /g]	l [μm]
planárna	4,644	12,606

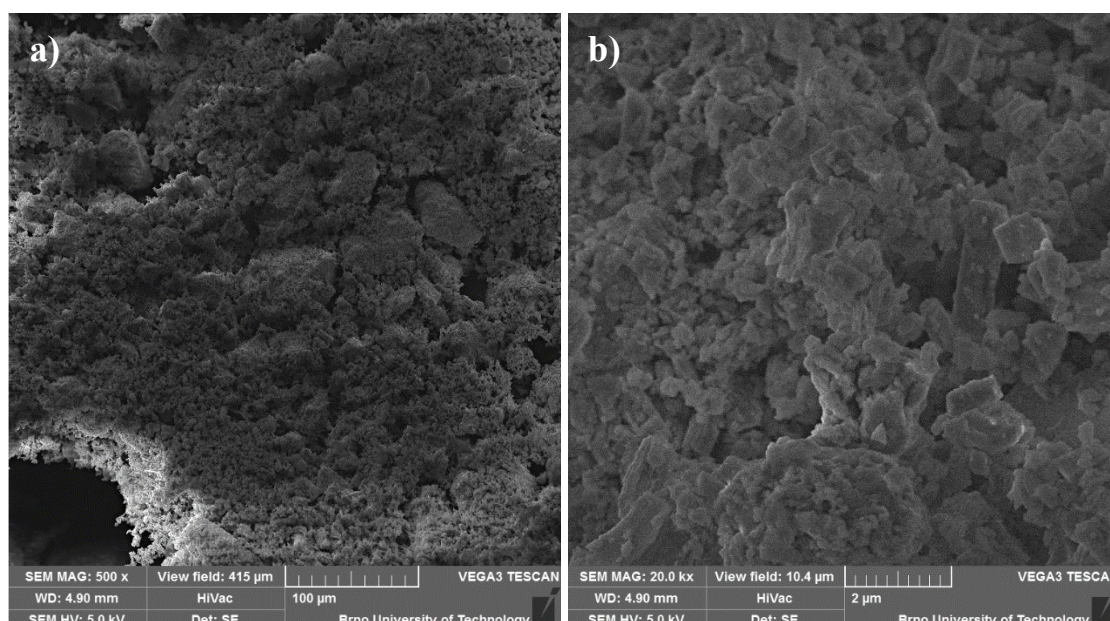


Obr. 5.3: Hranice častíc prírodného grafitu 280H stanovené obrazovou analýzou ImageJ

5.6.2 Častice Na_xTiO_2

Na Obr. 5.4 sú zobrazené častice titaničitanu sodného v stechiometrickej zlúčenine $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Podľa detailu na Obr. 5.4 b) je možné určiť, že dominuje planárna geometria častíc tj. jeden rozmer je výrazne väčší ako zostávajúce dva a zároveň sféricita častíc je nízka. Za dominantný rozmer bude považovaná dĺžka l .

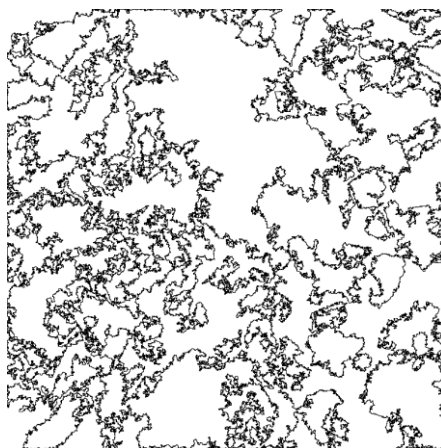


Obr. 5.4: SEM snímky aktívnych častíc Na_xTiO_2 (zlúčenina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) pri zväčšení:
a) 500×, b) v detaile 20 000×

Analýzou detailnej snímky v softvare ImageJ (Obr. 5.5) bola stanovená priemerná hodnota dĺžky planárnych častíc $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Výsledky obrazovej analýzy a analýzy povrchu z metódy BET sú uvedené v Tab. 5.3.

Tab. 5.3: Veľkosť povrchu získaná z BET a dĺžka častíc Na_xTiO_2 (molekula $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) stanovená obrazovou analýzou

Geometria	S [m^2/g]	l [μm]
planárna	2,298	0,4065



Obr. 5.5: Hranice častíc Na_xTiO_2 stanovené obrazovou analýzou ImageJ

5.7 Elektrochemické merania elektródových materiálov

Na charakterizáciu elektródových materiálov z pohľadu elektrochemických vlastností a tiež s cieľom získať nevyhnutné parametre k určeniu chemického difúzneho koeficientu bola využitá technika EIS v potenciostatickom režime.

Parametre elektrochemických testov EIS sú zobrazené na Obr. 5.6. Pre EIS meranie sa využíva rozsah frekvencií od 10 kHz do 20 mHz so vzorkovaním 6 bodov za dekádu. Amplitúda vstupného sínusového signálu je nastavená na 10 mV, doba ustáľovania pri prechode z jednej frekvencie na ďalšiu je 10 % predchádzajúcej meranej periódy. Počet opakovaní merania na danej frekvencii bol nastavený na 3. Napäťový rozsah pre meranie bol zvolený od -10 V do 10 V . Meranie EIS sa uskutočňovali v dvoj elektródovom zapojení WE oproti CE, kde CE bola Li fólia. Elektródy boli počas merania umiestnené v špeciálnej mernej cele EL-CELL. Elektrochemické merania pomocou EIS s uvedeným nastavením boli vykonané na pripravenej elektróde a po zvolenom počte cyklov nabitie/vybitie. Takto bolo možné preskúmať vplyv dynamických procesov tvorby SEI na difúziu. Získané experimentálne údaje sú reprezentované formou Nyquistových diagramov. V grafoch sú dáta zobrazené aj s fitom, pričom je uvedený aj príslušný model ekvivalentného obvodu použitý na fitovanie dát. Výstupmi z meraní sú dva dôležité parametre potrebné pre stanovenie difúzneho koeficientu. Ide o distribučnú kapacitu, ktorá je získaná zo známej hodnoty imaginárnej impedancie, pri frekvencii limitne sa blížiackej nule podľa vzťahu:

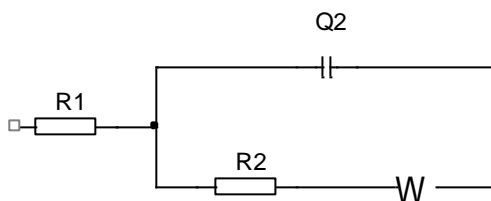
$$C_d = \frac{1}{\omega \cdot \{-\text{Im}(Z)\}} \quad (5.18)$$

a distribučný odpor R_d , za ktorý bol s istou nepresnosťou považovaný odpor získaný fitovaním experimentálnych dát pomocou zvolených modelov. V práci sa pri analýze dát vychádza z dvoch modelov EO, pričom druhý je komplikovanejším prípadom prvého. Prvý model je na Obr. 5.7 je vyjadrením jednoduchého prípadu difúznej a kapacitnej odozvy anódy, kde sú do kapacitnej odozvy Q_2 zahrnuté javy spojené s tvorbou dvojvrstvy na rozhraní

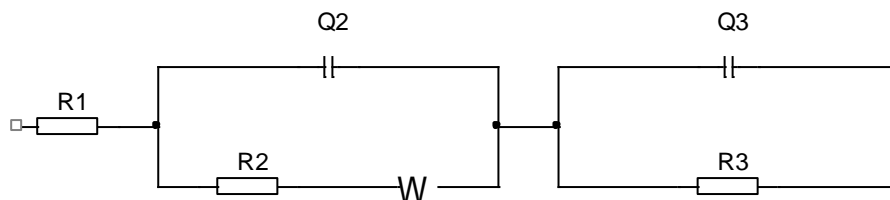
elektroda/elektrolyt a čiastočne kapacita vrstvy SEI, R_2 predstavuje Ohmický odpor tejto dvojvrstvy, R_1 je odpor elektrolytu a W je Warburgov difúzny element, ktorý je matematickým modelom difúzneho správania za podmienok polonekonečnej difúzie v prípade batérií v pevnom stave (pozri kap. 5.5). Komplikovanejší je druhý model na Obr. 5.8 (využitý pre všetky vykonané fitovania), ktorý obsahuje ďalšiu kapacitnú vetvu s prvkami Q_3 vyjadrujúcim už značne rozdielnu a rozlíšiteľnú kapacitnú odozvu od vrstvy SEI vytvorenej na aktívnych časticiach a možným čiastočným vplyvom bočných reakcií na elektróde tj. tvorby nových fáz mimo procesu interkalácie a dinterkalácie kationov do a z aktívnych častíc. Odpor R_3 je Ohmickým odporom tejto vrstvy.

Scan from f_i = 10,000 kHz to f_f = 20,000 mHz
 with N_d = 6 points per decade in Logarithmic spacing
 sinus amplitude V_a = 10,0 mV ($V_{rms} \sim 7,07$ mV)
 wait for p_w = 0,10 period before each frequency
 average N_a = 3 measure(s) per frequency
 drift correction ☐
 Repeat n_c = 0 time(s)
 E Range = -10 V; 10 V Resolution = 333,33 μV
 I Range = Auto
 Bandwidth = 5 (~ 8mn31s / scan)

Obr. 5.6: Parametre EIS testov elektród prevedených v potenciostatickom režime



Obr. 5.7: Model EO s difúznym prvkom uvažujúci difúziu za reštriktívnych podmienok v pevnom stave

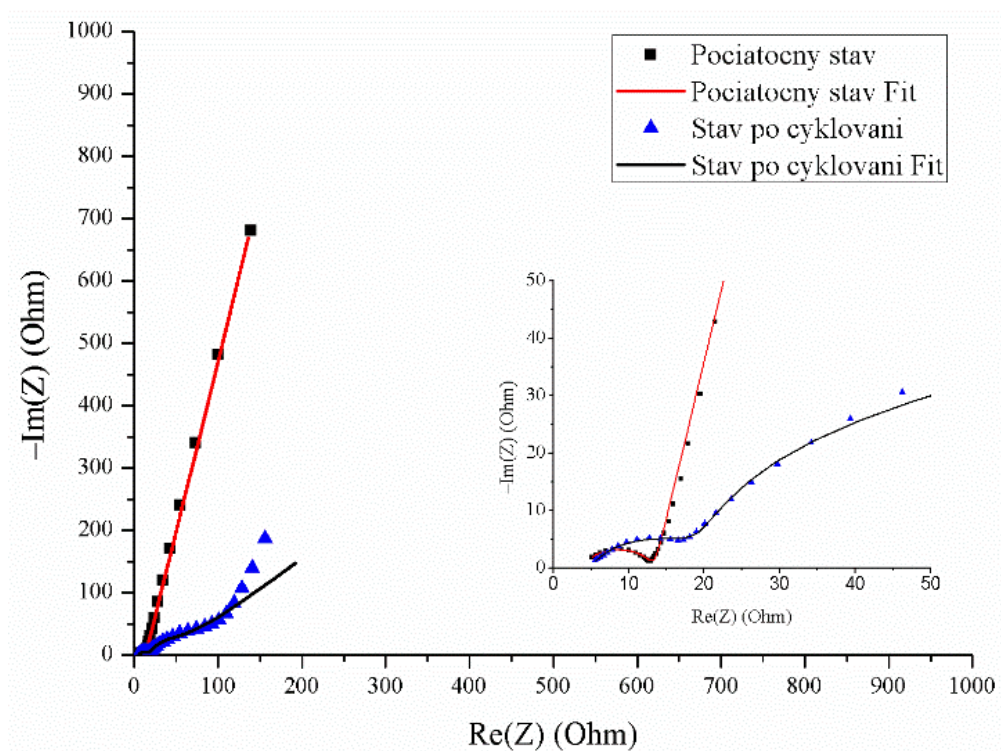


Obr. 5.8: Model EO s difúznym prvkom uvažujúci difúziu za reštriktívnych podmienok v pevnom stave a dvoma kapacitnými vetvami

5.7.1 Meranie elektródy s časticami grafitu 280H

Výsledky EIS merania prírodného grafitu 280H, výrobcu Asbury Carbons Inc. zobrazené v komplexnej rovine vo forme Nyquistovho diagramu sú na Obr. 5.9.

V grafe sú zobrazené experimentálne získané body impedančných kriviek preložené fitom. Impedančné krivky predstavujú dva stavy po príprave elektródy a po 10 cykloch nabitie/vybitie. Počiatočný stav tj. po príprave elektródy bez cyklovania je fitovaný s využitím modelu EO na Obr. 5.8. Model v prípade grafitu 280H vystihuje stav, pri ktorom sa okrem samotnej difúzie (nezodpovedá úplne využitému modelu, je tam odchýlka spôsobená pravdepodobne reakciami tvoriacimi pasívnu vrstvu a reakciami aktívnych častíc s elektrolytom). Z dôvodu vrstvy SEI, a reaktivity grafitu s použitým elektrolytom je model doplnený o kapacitnú vetvu, ktorá je fyzikálnym modelom zodpovedajúcim odozve od vrstvy SEI, ktorá je významná už v počiatočnom stave. V stave po cyklovaní sa stále využíva model z Obr. 5.8, ale vplyv vrstvy SEI je už natoľko významný, že odchýlka je zrejme už z krivky v grafe na Obr. 5.9, kde v oblasti nízkych frekvencií dochádza k zakriveniu krivky do oblúku smerom k ose reálnych impedancií. Výsledky analýzy dát sú v Tab. 5.4, súčasťou tabuľky je aj výsledok štatistického testu o zamietnutí hypotézy o dôveryhodnosti modelu na základe fitu. Uvádza sa hodnota chí-kvadrát vypočítaná pri využití nástroja ZFit v EC-Lab (verzia 11.2) platná pre daný model (stupne voľnosti vzhľadom k voľbe elementov obvodu) a test (množstvo nameraných dát), vzhľadom k rovnakým modelom sa uvažuje priemerná hodnota všetkých analýz. Celkový počet meraní na každý stav bol 3. Odpor použitého elektrolytu A (pozri Tab. 5.1) je pod $10\ \Omega$ v oboch prípadoch tj. počiatočný stav a stav po cyklovaní. Cyklovaním odpor elektrolytu vzrástol. Kapacita (Q_2) elektrickej dvojvrstvy na rozhraní aktívne častice/elektrolyt cyklovaním vzrástla, mierny nárast bol aj v hodnote frakčného koeficientu (a_2) indikujúcom nárast stability tejto vrstvy. Veľmi malý pokles bol pozorovaný u kapacity (Q_3) majoritne spojennej s vrstvou SEI, ktorá cyklovaním klesá. Odpor proti prenosu náboja dvojvrstvou častice/elektrolyt (R_2) sa cyklovaním mierne zvyšuje. Elektrický odpor vrstvy SEI (R_3) cyklovaním klesá o dva rády. Presnosť použitého modelu po cyklovaní horšie vystihuje experimentálne dáta ako pred cyklovaním.



Obr. 5.9: Nyquistova impedančná krivka elektródy z prírodného grafitu 280H

Tab. 5.4: Výsledky fitu impedančných kriviek testovaného prírodného grafitu 280H

Stav	$R_1 (\Omega)$	$Q_2 (F \cdot s^{(1/a)})$	$a_2 (-)$	$R_2 (\Omega)$	$s_2 (\Omega \cdot s^{-1/2})$	$Q_3 (F \cdot s^{(1/a)})$	$a_3 (-)$	$R_3 (\Omega)$	χ^2
Počiatocný	4,5	7,40e-05	0,76	24	1,840e+11	5,24e-03	0,91	6 059	1 197
Po cyklovaní	7,5	9,04e-04	0,80	97	1,372e+02	1,16e-03	0,77	135	5 758

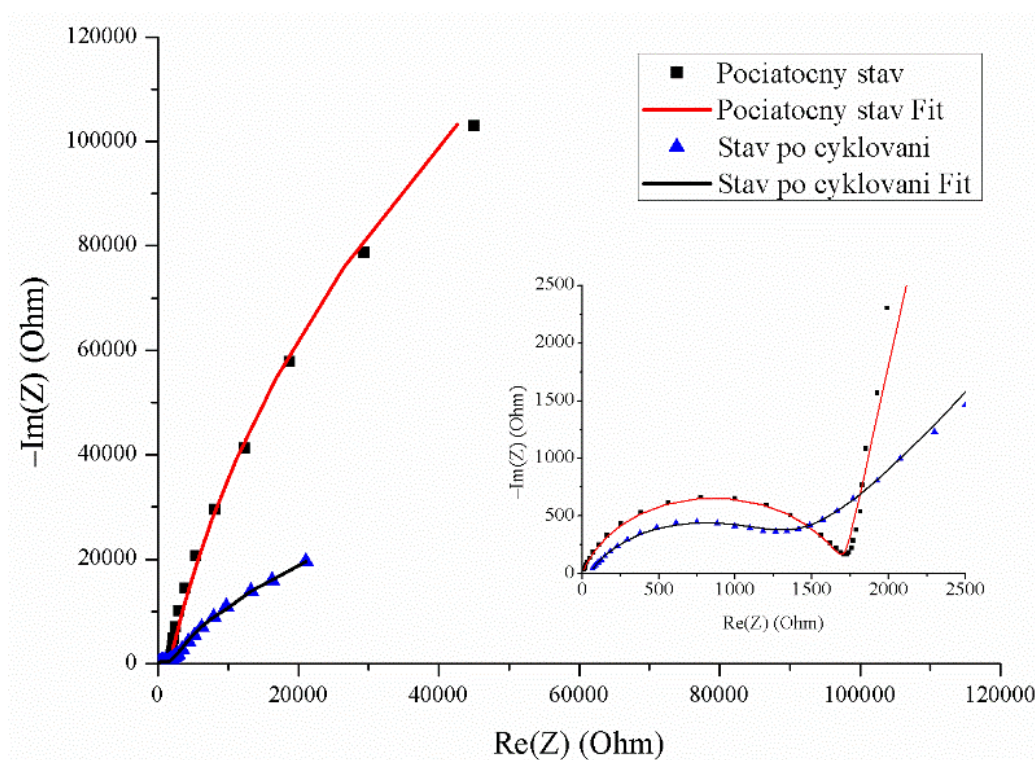
5.7.2 Meranie elektródy s časticami Na_xTiO_2

Výsledky EIS merania syntetických častíc Na_xTiO_2 (zlúčenina $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) sú vo forme Nyquistovho diagramu pre elektrolyt B (pozri Tab. 5.1) zobrazené na Obr. 5.10 a pre elektrolyt C (pozri Tab. 5.1) na Obr. 5.11.

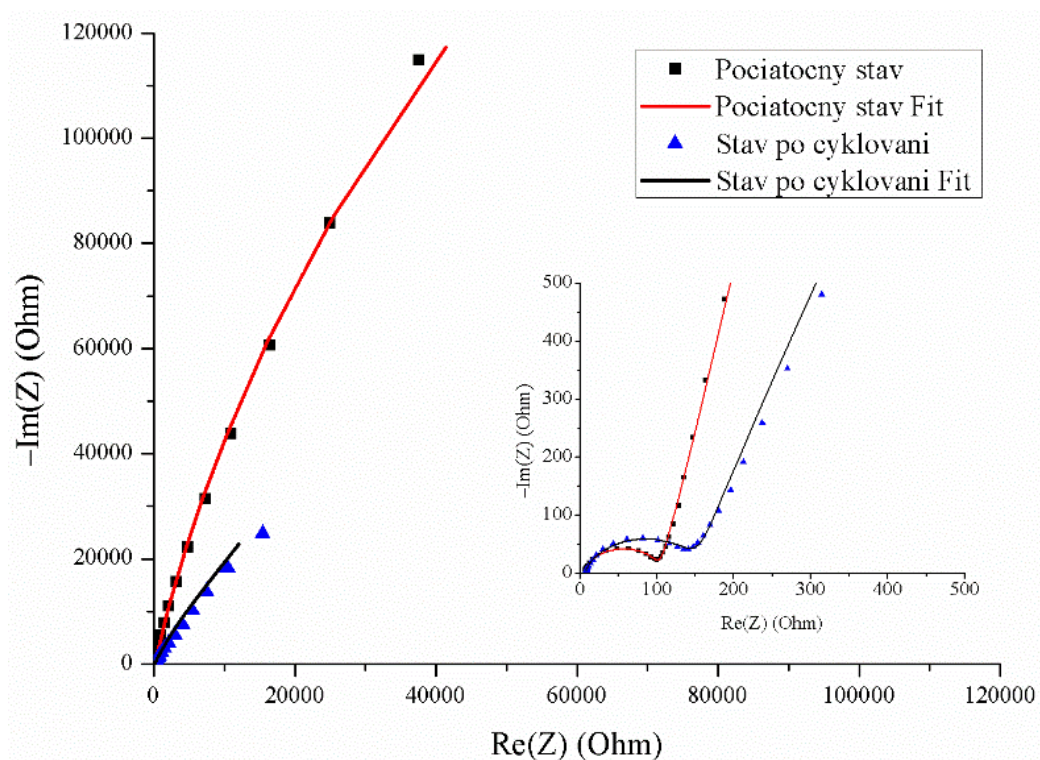
V grafoch sú zobrazené experimentálne dáta preložené fitom. Impedančné krivky predstavujú dva stavy po príprave elektródy a po 3 cykloch nabitie/vybitie. Počiatocný stav tj. po príprave elektródy bez cyklovania a tiež stavy po cyklovaní sú fitované s využitím modelu EO na Obr. 5.8 platí to pre testy s elektrolytom B aj C. Model zohľadňuje samotnú difúziu (nie je úplne ideálny tj. nedochádza iba k dokonalkej difúzií za stanovených reštriktívnych podmienok) a vplyv vrstvy SEI a prípadných bočných reakcií. V oblasti nízkych frekvencií dochádza k zakriveniu krivky do oblúku smerom k ose reálnych impedancií. Výsledky analýzy dát pre roztok B sú v Tab. 5.5 a pre roztok C v Tab. 5.6, súčasťou tabuliek je aj výsledok štatistického testu o zamietnutí hypotézy o dôveryhodnosti modelu na základe fitu. Uvádza sa hodnota chí-kvadrát vypočítaná pri využití nástroja ZFit v EC-Lab (verzia 11.2). Vzhľadom k rovnakým modelom sa uvažuje priemerná hodnota všetkých analýz pre daný model a test. Počet opakovaní každého merania bol 5.

Obvodové parametre boli pre elektrolyt B stanovené nasledovne. Odpor použitého elektrolytu B (pozri Tab. 5.1) je pri počiatocnom stave malý v jednotkách Ohmov, po cyklovaní narastá pravdepodobne vznikom nerozpustných málo vodivých fáz nad hodnotu $10\ \Omega$. Kapacita (Q_2) elektrickej dvojvrstvy na rozhraní aktívne častice/elektrolyt cyklovaním rastie o rád, stabilita dvojvrstvy klesá (a_2). Odpor R_2 dosahuje pri elektrolyte B počiatocné hodnoty v ráde tisícov Ohmov, po cyklovaní klesá o rád. Kapacita (Q_3) u elektrolytu B sa cyklovaním prakticky nemení, stabilita nepriamo vyjadrená a_3 mierne klesá. Odpor spojený zo SEI (R_3) klesá cyklovaním o rád. Elektrický odpor vrstvy SEI (R_3) klesá cyklovaním z vysokých počiatocných hodnôt nad $150\ 000\ \Omega$ až o dva rády. Presnosť použitého modelu po cyklovaní lepšie vystihuje experimentálne dáta ako pred cyklovaním.

Obvodové parametre boli pre elektrolyt C stanovené nasledovne. Odpor použitého elektrolytu C (pozri Tab. 5.1) je pri počiatocnom stave aj po cyklovaní pod $10\ \Omega$, cyklovaním sa prakticky nemení. Kapacita (Q_2) elektrickej dvojvrstvy na rozhraní aktívne častice/elektrolyt cyklovaním klesá o rád, frakčný koeficient (a_2) klesá len mierne. Odpor R_2 dosahuje pri elektrolyte C hodnoty v stovkách Ω , po cyklovaní sa mení len veľmi málo. Kapacita (Q_3) u elektrolytu C sa prakticky nemení, pričom stabilita nepriamo vyjadrená a_3 sa tiež prakticky nemení. Elektrický odpor vrstvy SEI (R_3) cyklovaním klesá o rád. Presnosť použitého modelu po cyklovaní a pred cyklovaním sú z hľadiska modelu podobne presné.



Obr. 5.10: Nyquistova impedančná krivka elektródy z Na_xTiO_2 (molekula $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) meraná v elektrolyte B



Obr. 5.11: Nyquistova impedančná krivka elektródy z Na_xTiO_2 (molekula $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) meraná v elektrolyte C

Tab. 5.5: Výsledky fitu impedančných kriviek testovaného Na_xTiO_2 , roztok B

Stav	R_1 (Ω)	Q_2 ($\text{F}\cdot\text{s}^{(1/a)}$)	a_2 (–)	R_2 (Ω)	s_2 ($\Omega\cdot\text{s}^{-1/2}$)	Q_3 ($\text{F}\cdot\text{s}^{(1/a)}$)	a_3 (–)	R_3 (Ω)	χ^2
Počiatočný	2	2,17e-06	0,83	2 321	12 820	7,34e-04	0,96	175 026	$142\cdot 10^6$
Po cyklovaní	15	4,55e-05	0,65	120	3 892	5,16e-04	0,85	20 983	$64\cdot 10^6$

Tab. 5.6: Výsledky fitu impedančných kriviek testovaného Na_xTiO_2 , roztok C

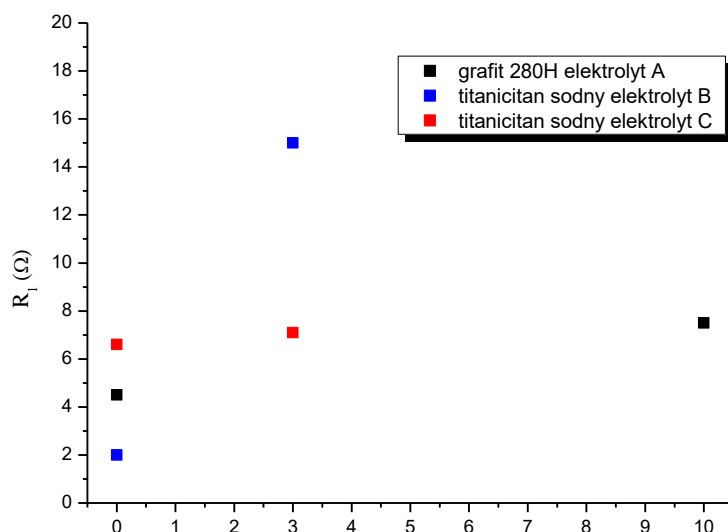
Stav	R_1 (Ω)	Q_2 ($\text{F}\cdot\text{s}^{(1/a)}$)	a_2 (–)	R_2 (Ω)	s_2 ($\Omega\cdot\text{s}^{-1/2}$)	Q_3 ($\text{F}\cdot\text{s}^{(1/a)}$)	a_3 (–)	R_3 (Ω)	χ^2
Počiatočný	6,6	8,59e-06	0,88	134	15 247	9,36e-04	0,79	3 375	$15\cdot 10^6$
Po cyklovaní	7,1	1,46e-05	0,84	152	8 875	5,30e-04	0,77	229	$26\cdot 10^6$

6 ZHODNOTENIE VÝSLEDKOV

6.1 Elektrochemické charakteristiky elektródových materiálov

Interkalačný proces je pomocou EIS skúmaný vo frekvenčnej doméne.

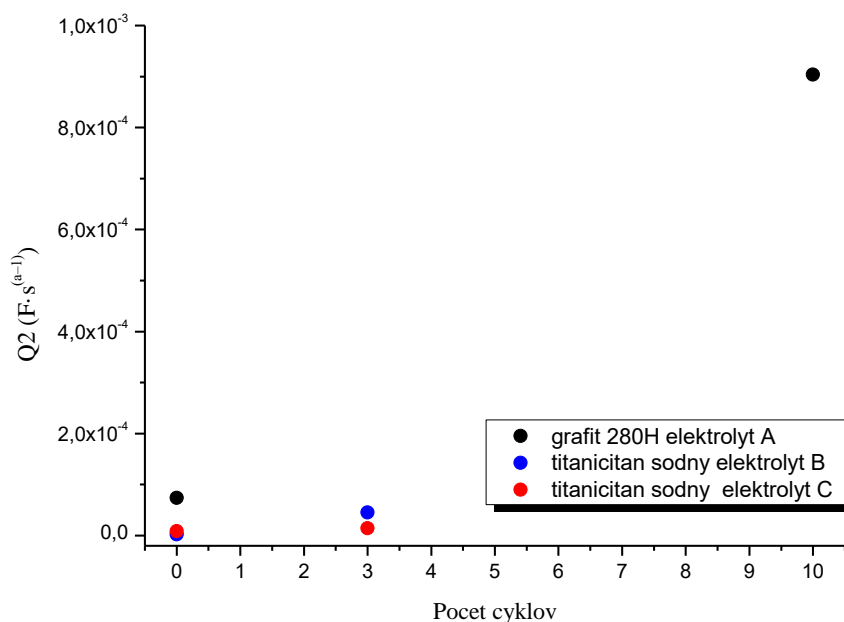
Komplexný model použitý pre fitovanie dát (Obr. 5.8) zahŕňa niekoľko podprocesov s rôznou časovou konštantou, ktorých výsledkom je interkalácia katiónov do mriežky aktívnych častíc, prenos náboja a prípadné bočné reakcie. Impedančná odozva sa podľa tohto modelu sa v sledovaných prípadoch skladá z niekoľkých odoziev v rôznej časti spektra tj. pri rôznej frekvencií. Ide o impedanciu rozhrania častice/elektrolyt, difúziu katiónov do mriežky aktívnych častíc zároveň s kompenzáciou opačným (záporným) nábojom. Do odozvy patria aj odporové prvky, hlavne odpor vrstvy SEI, ktorý je súčtom odporov elektrónových a iónových prenosov. V spektre sa môžu jednotlivé procesy aj prekrývať. Vo všeobecnosti sa však pri vyšších frekvenciách uplatňujú efekty spojené s rozhraniami a v nízkych frekvenciách difúzne deje. Nie je vždy jednoznačne možné určiť presnú časovú konštantu daného procesu, pretože odporové prvky spôsobujú distribúciu ich hodnoty, čo vyplýva aj z určitej distribúcie hodnôt odporov. Súčasťou tejto kapitoly je komplexný pohľad na hodnoty experimentálne hodnoty. Odpor elektrolytu R_1 , má tendenciu sa zvyšovať cyklovaním, čo je spôsobené reakciami elektrolytu s aktívnymi časticami a aditívami za tvorby menej vodivých a nevodivých reakčných produktov. Elektrolyt týmto spôsobom prirodzene degraduje. Pozorovaná zmena hodnoty odporu elektrolytu, je v prípade elektrolytov A a C (Tab. 5.1) malá, počiatočné hodnoty aj hodnoty po cyklovaní sú podobné. Situácia pri elektrolyte B (Tab. 5.1) je odlišná, počiatočné hodnoty odporu sú nízke, ale miera degradácie cyklovaním je zvýšená oproti elektrolytu A a C. Vývoj hodnoty R_1 z uskutočnených meraní pre všetky elektródové materiály je zobrazený na Obr. 6.1.



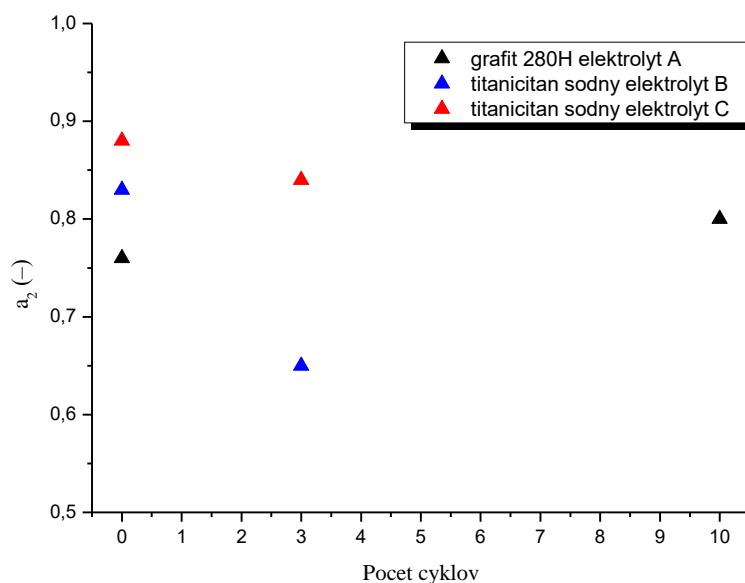
Obr. 6.1: Vývoj odporu R_1 cyklovaním elektród

Kapacity elektrickej dvojvrstvy Q_2 rastie nastaveným cyklovaním o rád, a to vo všetkých sledovaných prípadoch, ktoré sú zobrazené na Obr. 6.2. Vysvetlením môže byť mierne zväčšenie elektroaktívnej plochy, zväčšením plochy difúzneho rozhrania elektróda/elektrolyt.

Z hľadiska rozdielov v materiáloch je nameraná kapacita Q_2 , vyššia pri grafit 280H oproti Na_xTiO_2 (o jeden rád) a zároveň nižšia miera stability kapacitného správania (stability dvojvrstvy) a_2 (vývoj tohto parametru počas cyklovania je na Obr. 6.3). Dôvodom vyššej miery kapacitného správania môže byť vyššia uniformita syntetického materiálu Na_xTiO_2 tj. distribúcia častíc, ale aj faktory na strane elektrolytu ako iónová sila, exfoliácia vrstiev grafit apod (tieto javy neboli v rámci práce študované).

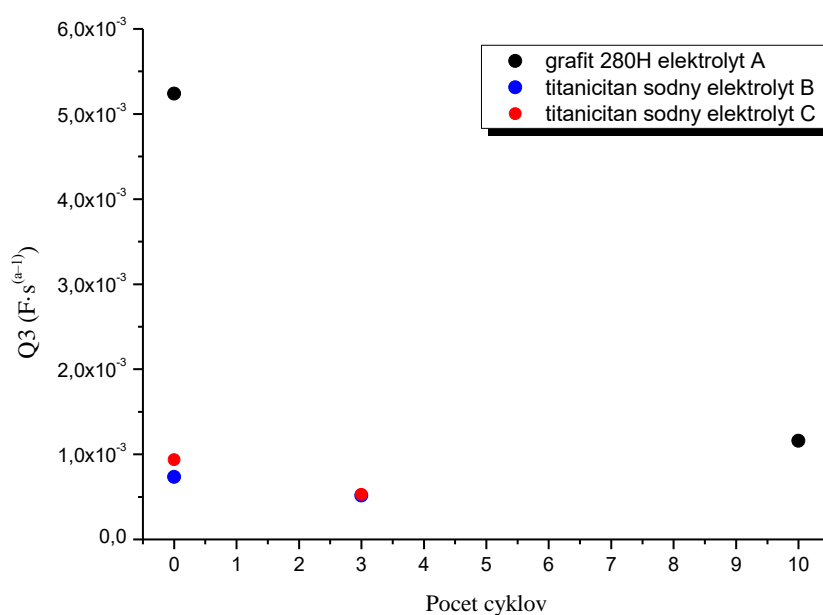


Obr. 6.2: Vývoj CPE parametra Q_2 cyklovaním elektród

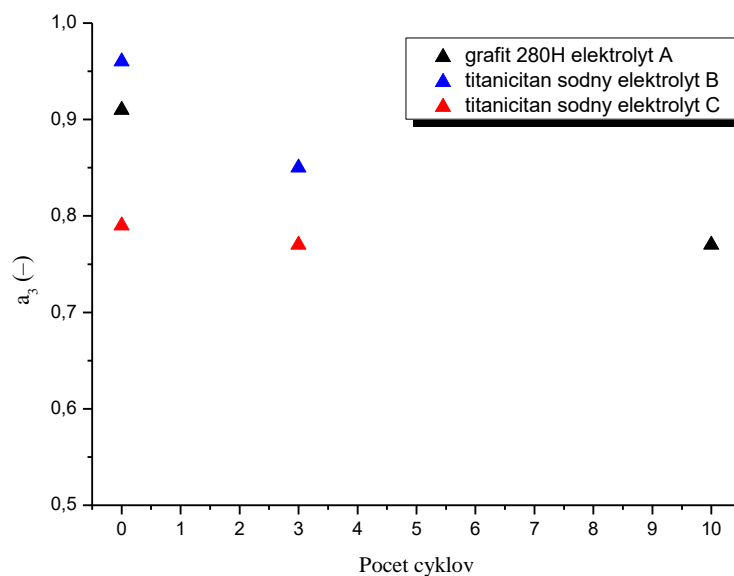


Obr. 6.3: Vývoj frakčného koeficientu a_2 cyklovaním elektród

Kapacitná odozva spojená z vrstvou SEI vyjadrená elektrochemickým parametrom Q_3 bola u grafitu 280H rádovo vyššia pri obidvoch stavoch tj. pred cyklovaním aj po ňom (vývoj hodnôt je na Obr. 6.4). Cyklovaním nedošlo k významnej (rádovej) zmene kapacity v žiadnom z pozorovaných prípadov. Pre všetky prípady CPE parametra Q_3 sa cyklovaním kapacita SEI mierne znižuje je to dané rastom hrúbky vrstvy. S nárastom hrúbky je spojené aj zníženie stability kapacitného správania vyjadrené parametrom a_3 , vývoj hodnoty parametru a_3 pre všetky merané prípady je zobrazený na Obr. 6.5.



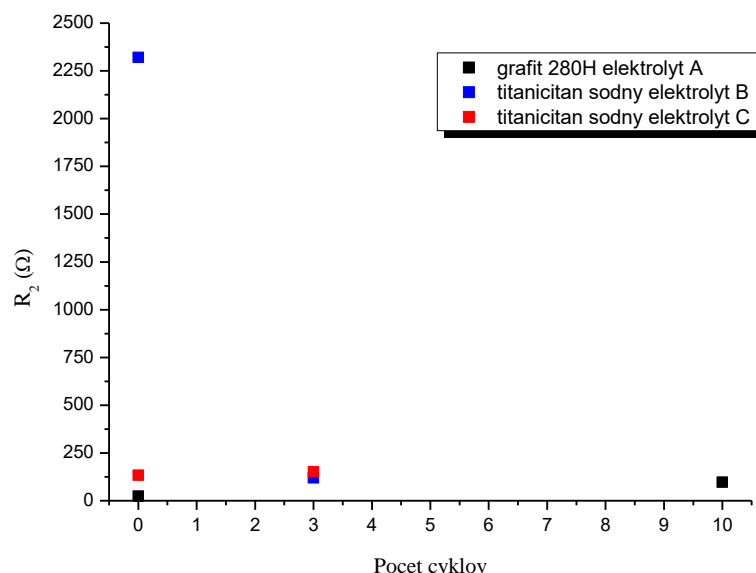
Obr. 6.4: Vývoj CPE parametra Q_3 cyklovaním elektród



Obr. 6.5: Vývoj frakčného koeficientu a_3 cyklovaním elektród

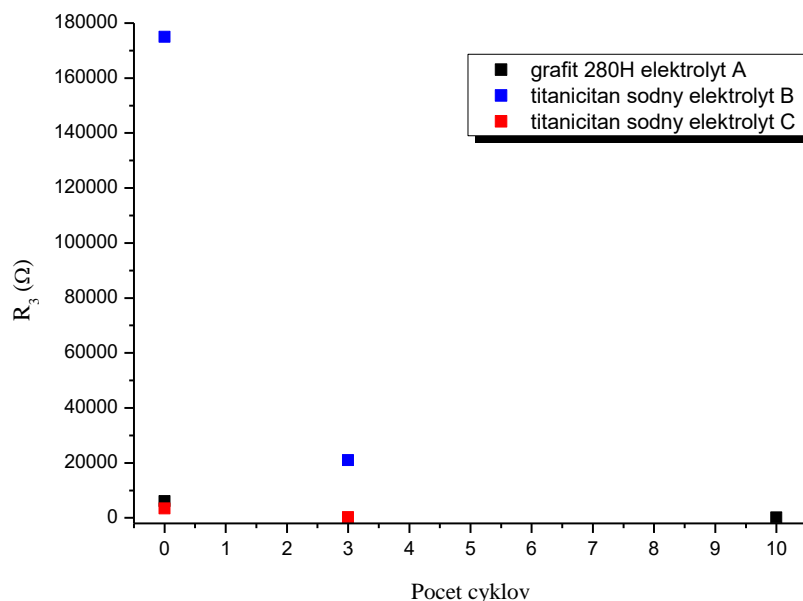
Odpor R_2 cyklovaním mierne narastá u grafitu 280H a dosahuje hodnôt v desiatkach Ohmov, analogicky rastie aj pri Na_xTiO_2 pri elektrolyte C, kde dosahuje hodnôt v ráde stoviek

Ohmov. Príčinou rastu sú reakčné produkty vznikajúce na rozhraní častice/elektrolyt. Opačné správanie je u vzorky Na_xTiO_2 pri elektrolyte B, kde dochádza k podstatnému poklesu o viac ako $2\,000\,\Omega$ na hodnoty v ráde stoviek Ohmov. Toto správanie je ťažké vysvetliť bez chemickej analýzy, vysvetlením by mohli byť následné reakcie vedúce k zmene pôvodných produktov na rozhraní častice/elektrolyt vplyvom prechodu náboja počas cyklovania. Stabilitu reakčných produktov (a tým pravdepodobne aj hodnotu R_3) by bolo možné overiť ďalším cyklovaním. Vývoj R_2 pre všetky uskutočnené merania je na Obr. 6.6.



Obr. 6.6: Vývoj odporu R_2 cyklovaním elektród

Odpor R_3 vrstvy SEI klesá cyklovaním o rád v počiatočnom stave je v prípade grafitu 280H a elektrolytu A, rovnako ako v prípade Na_xTiO_2 a elektrolyte C v ráde tisícov Ohmov. Obzvlášť vysoký odpor vykazuje vrstva SEI v počiatočnom stave pri Na_xTiO_2 a elektrolyte B a to až 10^5 Ohmov, po cyklovaní o rád klesá. Z tejto hodnoty je zrejma vysoká reaktivita elektrolytu typu B s časticami Na_xTiO_2 , elektrolyt nie je stabilný a príliš vhodný na použitie v článku s Na_xTiO_2 . Porovnanie vývoja odporového parametru R_3 u všetkých elektród cyklovaním je na Obr. 6.7.



Obr. 6.7: Vývoj odporu R_3 cyklovaním elektród

6.2 Výpočet difúzneho koeficientu

Hlavným cieľom prevedených meraní bol výpočet chemického difúzneho koeficientu pre aktívny materiál elektródy v dvoch stavoch po príprave a po niekoľkých cykloch nabitia/vybitia elektródy.

Na stanovenie difúzneho koeficientu, je využitá metóda, predpokladajúca ohraničené okrajové podmienky (tj. na hraniciach častíc je koncentrácia iónov maximálna a smerom do stredu častice nulová) a difúziu do konečnej dĺžky. Na základe týchto predpokladov je možné zo známych geometrických parametrov častíc a elektrochemických parametrov elektródového systému stanoviť chemický difúzny koeficient, pretože samotný proces interkalácie iónov do mriežky častíc vyvoláva vlastnú kapacitnú (distribúovanú kapacitu C_d) a odporovú (distribúovaný odpor R_d) odozvu. Presný postup výpočtu je uvedený v nasledujúcich krokoch:

1. Prvým krokom výpočtu je získanie geometrie častíc a charakteristických geometrických parametrov. Geometria bola riešená s využitím techník štruktúrnej analýzy (SEM) a obrazovej analýzy (ImageJ) partikulárnych systémov v kap. 5.6.
2. V druhom kroku po vyhodnotení geometrie častíc, ktorá je podľa výsledkov vo všetkých študovaných prípadoch **planárna**, boli extrahované charakteristické parametre pre danú geometriu, v sledovaných prípadoch je týmto parametrom dĺžka častíc l .
3. Následne bolo potrebné získať elektrochemické parametre systému z meraní EIS (pozri kap. 5.7). Tieto parametre boli získané fitovaním dát (parameter R_d je s istou nepresnosťou považovaný za parameter R_3 z fitu) a výpočtom parametru C_d zo známej hodnoty imaginárnej impedancie pri frekvenciách blízkyh nule, podľa vzťahu 5.18.
4. Záverečným krokom výpočtu je využitie vzťahov spájajúcich geometrické a elektrochemické vlastnosti systému odvodené z impedančných modelov riešených v komplexnej analýze (napr. v [35]) potrebných pre konečný výpočet difúzneho koeficientu. V študovaných prípadoch bol využitý vzťah (5.14):

$$D = \frac{l^2}{C_d \cdot R_d}$$

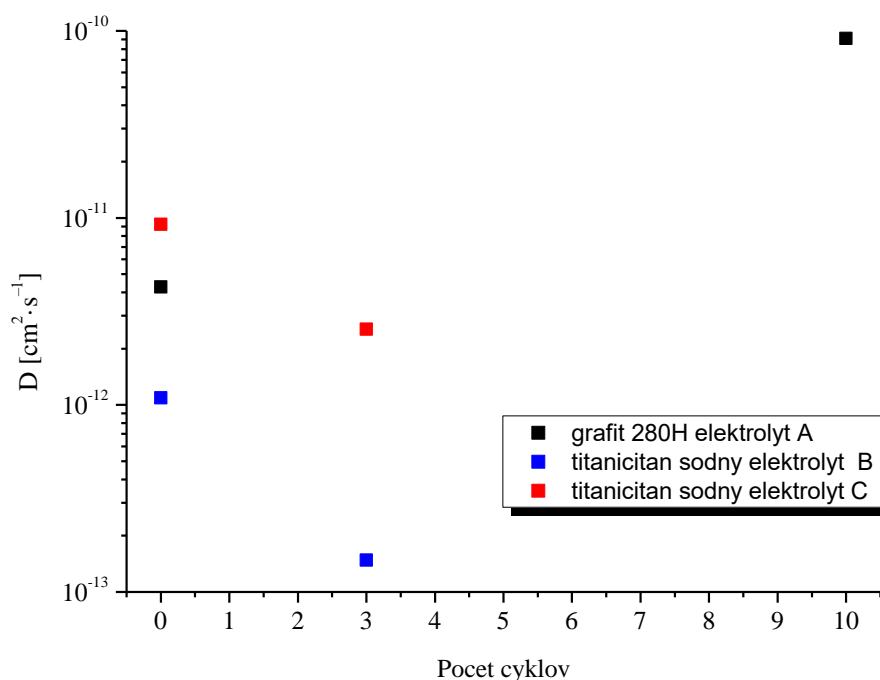
Na základe uvedenej závislosti boli pomocou získaných geometrických a elektrochemických parametrov stanovené hodnoty difúzných koeficientov materiálu pre porovnateľné stavy a to bezprostredne po príprave, hodnoty parametrov a stanovených difúzných koeficientov sú v Tab. 6.1 a po cyklovaní elektród v Tab. 6.2, hodnoty parametrov a difúzných koeficientov po cyklovaní elektród sú uvedené v. Vývoj hodnoty difúzneho koeficientu je zobrazený graficky na Obr. 6.8, kde je viditeľný výrazný nárast hodnoty difúzneho koeficientu cyklovaním u grafitu 280H a mierny pokles u titaničitanov sodných.

Tab. 6.1: Stanovenie difúzneho koeficientu u pripravených vzoriek

Vzorka	l [μm]	C_d (F)	R_d (Ω)	D (cm^2/s)
grafit 280H elektrolyt A	12,606	6,73e-03	12 059	4,27e-12
Na_xTiO_2 elektrolyt B	0,4065	1,35e-03	175 038	1,09e-12
Na_xTiO_2 elektrolyt C	0,4065	4,39e-03	3 375	9,23e-12

Tab. 6.2: Stanovenie difúzneho koeficientu u cyklovaných vzoriek

Vzorka	l [μm]	C_d (F)	R_d (Ω)	D (cm^2/s)
grafit 280H elektrolyt A	12,606	27,14e-03	97	9,12e-11
Na_xTiO_2 elektrolyt B	0,4065	3,79e-03	20 982	1,48e-13
Na_xTiO_2 elektrolyt C	0,4065	2,52e-03	229	2,54e-12

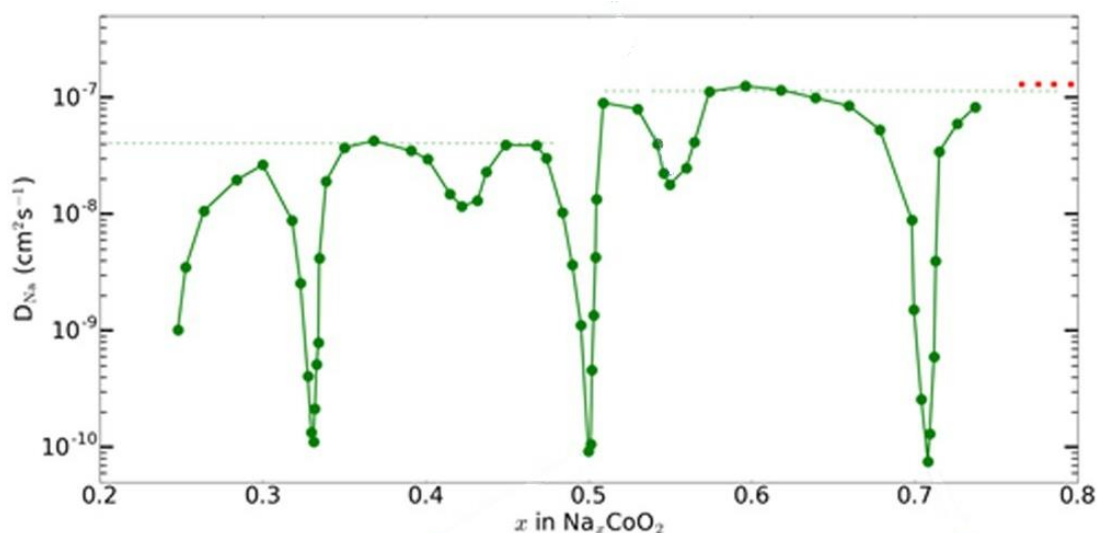


Obr. 6.8: Priebeh difúzneho koeficientu počas cyklovania u študovaných materiálov

6.3 Porovnanie elektródových materiálov

Z prevedených experimentov je možné posúdiť materiály z hľadiska stability v danom prostredí, rýchlosti nabíjania/vybíjania materiálu článku vyjadreného difúznym koeficientom, tento faktor je kľúčový pre návrh zdrojov vysokej účinnosti a výkonu a tiež je potrebné uvážiť hľadisko nábojovej kapacity materiálu s ohľadom na ostatné charakteristiky vrátane partikulárnych vlastností študovaných materiálov.

Stabilitu je v tomto prípade možné nepriamo odvodzovať od veľkosti zmien najmä odporových prvkov modelu, pričom najmä zmena odporu elektrolytu B cyklovaním a ďalších odporových prvkov elektródy z titaničitanu sodného indikuje chemickú nestabilitu a zvýšenú reaktivitu elektrochemického systému, ktorá je nežiadúca. Naznačuje to aj zmena úrovne kapacitného správania (vyjadrená frakčným koeficientom a pri prvkoch CPE). Podstatnejšia zmena je aj v parametroch týkajúcich sa najmä vrstvy SEI u grafitu 280H po 10 cykloch. Toto správanie je dané najmä zreagovaním určitej aktívnej plochy, ktorá je ďalej elektrochemicky neaktívna, čím už nie je možné proces lítiacie/delítacie uskutočniť so 100 % účinnosťou. Výhodou je, ale zvýšenie stability systému a spomalenie ďalších degradačných zmien, táto skutočnosť sa u grafitových elektródových materiálov využíva. Difúzny koeficient dosahuje pre lítne ióny v prípade grafitu a sodné ióny u titaničitanov sodných v počiatočných štádiách podobné hodnoty v ráde $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Na rozdiel od vzoriek titaničitanu sodného, kde difúzny koeficient mierne klesá pri uvedenom počte cyklov v prípade elektrolytu C a výraznejšie u elektrolytu až na hodnoty $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, dôjde u grafitu k významnému nárastu hodnoty difúzneho koeficientu cyklovaním o jeden rád až na hodnoty rádu $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Tento fakt naznačuje, že pre grafit bude možné dimenzovať účinnejšie a výkonnejšie zdroje ako u titaničitanu sodného. Nižšia hodnota difúzneho koeficientu je daná aj fyzikálnymi vlastnosťami sodného kationu Na^+ , ktorého iónový polomer je 102 pm oproti tomu lítny kation Li^+ je menší s iónovým polomerom 76 pm (u oboch pre tetraedrickú koordináciu) [50]. Tento faktor je významný a preto zistené rozdiely v hodnotách difúzneho koeficientu nie sú príliš veľké. Porovnaním s literatúrou [105], kde sa uvádzajú hodnoty difúzneho koeficientu pre Li v grafitu rôzneho druhu, v závislosti od SOC od 0 % so stanovenými hodnotami v ráde $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ až po vyššie úrovne SOC s difúznym koeficientom až $10^{-7,7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pre hodnoty interkalačného koeficientu x v rozsahu od 0,1 až po 0,5 stanovené metódou EIS. Experimentálne stanovené hodnoty sú teda v rozsahu hodnôt uvedených v literatúre pre metódu EIS. Ďalej uvádza literatúra [113] aj rozsah hodnôt pre difúzny koeficient Na^+ a to od $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ až po $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ale pre vyššie hodnoty interkalačného koeficientu. Závislosť je zobrazená na Obr. 6.9 [113], kde je zrejماً súvislosť s interkalačným koeficientom a teda aj úrovne SOC na hodnoty difúzneho koeficientu. Rozdiely v hodnotách v literatúre spočívajú najmä vo využitej metodike merania, štruktúre použitého materiálu – partikulárnych vlastnostiach a chémií samotného článku, preto je náročné porovnávať hodnoty navzájom, avšak podstatné sú rády hodnôt získaných difúznymi koeficientmi pre daný definovaný stav, elektrochemický systém a materiál.



Obr. 6.9: Závislosť difúzneho koeficientu Na na interkalačnom koeficiente u kobaltitanu sodného stanovené metódou PITT [113]

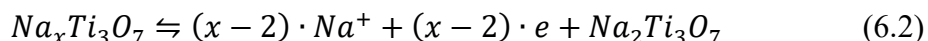
Na teoretickej báze je možné porovnať materiál podľa jeho kapacity. Kapacitou je myslená nábojová alebo aj teoretická kapacita a pri jej určení sa vychádza z Faradayovho zákona, uvažuje sa teoretická merná kapacita na jednotkovú hmotnosť materiálu podľa vzťahu:

$$q = \frac{z \cdot F}{3600 \cdot M} \quad (6.1)$$

kde z je počet elektrónov vymenených pri elektródovej reakcii (nábojové číslo), F je Faradayova konštanta a M je mólová hmotnosť materiálu. Potom ak sa uvažuje pre grafit elektródová reakcia (3.9) a predpokladá sa, že reakcia je úplná tj. $z = 1$, vychádza pre materiál empirického vzorca LiC_6 (aktívny materiál C_6) merná kapacita:

$$q = \frac{1 \cdot 96485,33}{3600 \cdot 72,0642 \cdot 10^{-3}} = 371,91 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$$

Reakcie titaničitanu sodného sú stechiometricky zložitejšie:



nábojové číslo tejto reakcie je z intervalu 0 až 2, pričom najčastejšia je neceločíselná hodnota. Pokiaľ sa uvažuje dokonalá reakcia a maximálne nábojové číslo tj. 2 a aktívny materiál $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ vychádza pre tento materiál teoretická merná kapacita:

$$q = \frac{2 \cdot 96485,33}{3600 \cdot 301,5763 \cdot 10^{-3}} = 177,74 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$$

Titaničitan sodný dosahuje oproti grafitu polovičnú teoretickú mernú kapacitu. Špecifický povrch častíc titaničitanu sodného získaný s využitím BET je tiež približne polovičný. Veľkosť presnej elektroaktívnej plochy nebola stanovovaná, ale rozdiel vo veľkosti špecifických povrchov ukazuje, že elektróda z titaničitanu sodného, môže dosahovať pri idealizovanom prípade podobné kapacity ako grafit až pri minimálne 4-násobnej hmotnosti pri uvážení špecifického povrchu a mernej teoretickej kapacity materiálu.

7 ZÁVERY

Elektrochemické zdroje na báze lítium-iónových akumulátorov predstavujú v súčasnosti najúspešnejší typ elektrochemických zdrojov.

Z pohľadu praktického uplatnenia a vedeckého skúmania budú vzhľadom k potrebám zdrojov najmä v oblasti mobility pravdepodobne naďalej významne rásť. Pritom je veľký záujem aj o rôzne alternatívy v oblasti zdrojov, ktoré sa snažia riešiť niektoré negatíva LIB zdrojov. Príkladom takejto snahy sú aj materiály titaničitanu sodného pre zdroje typu SIB.

V tejto práci boli študované záporné elektródové materiály a to prírodný grafit 280H výrobcu Asbury Carbon Inc. zo Srí Lanky a syntetický titaničitan sodný $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ elektrochemicky technikou EIS za účelom získania kinetických parametrov – difúzných koeficientov pre dva definované stavy. Výsledky ukázali významnejší nárast hodnoty difúzneho koeficientu cyklovaním u grafitu 280H, zároveň sú však v počiatočnom stave hodnoty difúzneho koeficientu pre skúmané materiály veľmi podobné ak sa grafit považuje za referenčný materiál. Na lepšie dimenzovanie účinných zdrojov s využitím týchto elektródových materiálov sú teda potrebné najmä stanovenia pri rôznej úrovni SOC, ale ukazuje sa, že titaničitan sodný je voči grafitu potenciálne možným kandidátom. Rozdiely v teoretických kapacitách a veľkosť špecifického povrchu u titaničitanu sodného sú naopak významné a takéto materiály by vyžadovali podstatne vyššiu hmotnosť na dosiahnutie rovnakých kapacitných parametrov. V práci boli na meranie využité tri rôzne elektrolyty. Určitá nestabilita parametrov bola zistená u elektrolytu B, tento sa javí ako nevhodný pre danú aplikáciu. Naopak výsledky elektrolytu C sú jasne lepšie. Záverom možno konštatovať, že s použitou metodikou bolo možné porovnať kinetické parametre študovaných elektródových materiálov.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] M.M. Thackeray, C. Wolverton, E.D. Isaacs, Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7854. doi:10.1039/c2ee21892e.
- [2] W. Su, H. Eichl, W. Zeng, M.-Y. Chow, A Survey on the Electrification of Transportation in a Smart Grid Environment, *IEEE Trans. Ind. Informatics.* 8 (2012) 1–10. doi:10.1109/TII.2011.2172454.
- [3] J.B. Goodenough, K.-S. Park, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 54. doi:10.1021/ja3091438.
- [4] B. Huang, X. Li, Y. Pei, S. Li, X. Cao, R.C. Massé, G. Cao, Novel Carbon-Encapsulated Porous SnO₂ Anode for Lithium-Ion Batteries with Much Improved Cyclic Stability, *Small.* 12 (2016) 1945–1955. doi:10.1002/sml.201503419.
- [5] B. Huang, Z. Pan, X. Su, L. An, Tin-based materials as versatile anodes for alkali (earth)-ion batteries, *J. Power Sources.* 395 (2018) 41–59. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.05.063.
- [6] Z.F. Pan, L. An, T.S. Zhao, Z.K. Tang, Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells, *Prog. Energy Combust. Sci.* 66 (2018) 141–175. doi:10.1016/j.pecs.2018.01.001.
- [7] Q.X. Wu, Z.F. Pan, L. An, Recent advances in alkali-doped polybenzimidazole membranes for fuel cell applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 89 (2018) 168–183. doi:10.1016/j.rser.2018.03.024.
- [8] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, G. Pasaoglu, The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 89 (2018) 292–308. doi:10.1016/J.RSER.2018.03.002.
- [9] L. Kouchachvili, W. Yaïci, E. Entchev, Hybrid battery/supercapacitor energy storage system for the electric vehicles ARTICLE INFO, (2018). doi:10.1016/j.jpowsour.2017.11.040.
- [10] D. Zhang, S. Wang, Y. Ma, S. Yang, Two-dimensional nanosheets as building blocks to construct three-dimensional structures for lithium storage, *J. Energy Chem.* 27 (2018) 128–145. doi:10.1016/j.jechem.2017.11.031.
- [11] A. Kumar, S. Sharma, L.M. Pandey, P. Chandra, Nanoengineered material based biosensing electrodes for enzymatic biofuel cells applications, *Mater. Sci. Energy Technol.* 1 (2018) 38–48. doi:10.1016/J.MSET.2018.04.001.
- [12] P. Chandra, H.-B. Noh, M.-S. Won, Y.-B. Shim, Detection of daunomycin using phosphatidylserine and aptamer co-immobilized on Au nanoparticles deposited conducting polymer, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 4442–4449. doi:10.1016/j.bios.2011.04.060.
- [13] H.-B. Noh, K.-S. Lee, P. Chandra, M.-S. Won, Y.-B. Shim, Application of a Cu–Co alloy dendrite on glucose and hydrogen peroxide sensors, *Electrochim. Acta.* 61 (2012) 36–43. doi:10.1016/j.electacta.2011.11.066.
- [14] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 513–537. doi:10.1039/C3EE40795K.
- [15] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Biochem. Pharmacol.* 18 (2015) 252–264. doi:10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [16] H. Zheng, Q. Qu, L. Zhang, G. Liu, V.S. Battaglia, Hard carbon: a promising lithium-ion battery anode for high temperature applications with ionic electrolyte, *RSC Adv.* 2 (2012) 4904. doi:10.1039/c2ra20536j.
- [17] C. Ma, Y. Zhao, J. Li, Y. Song, J. Shi, Q. Guo, L. Liu, Synthesis and electrochemical

- properties of artificial graphite as an anode for high-performance lithium-ion batteries, *Carbon* N. Y. 64 (2013) 553–556. doi:10.1016/j.carbon.2013.07.089.
- [18] S. Chauque, F.Y. Oliva, A. Visintin, D. Barraco, E.P.M. Leiva, O.R. Cámara, Lithium titanate as anode material for lithium ion batteries: Synthesis, post-treatment and its electrochemical response, (2017). doi:10.1016/j.jelechem.2017.05.052.
- [19] A. Casimir, H. Zhang, O. Ogoke, J.C. Amine, J. Lu, G. Wu, Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation, *Nano Energy*. 27 (2016) 359–376. doi:10.1016/j.nanoen.2016.07.023.
- [20] Y. Yang, D. Shu, H. Yu, X. Xia, Z.G. Lin, Investigations of lithium manganese oxide materials for lithium-ion batteries, 1997. https://ac.els-cdn.com/S0378775397024762/1-s2.0-S0378775397024762-main.pdf?_tid=f254f79f-0b9f-4f73-9b50-88020f033bd9&acdnat=1538133323_8c98af8c8cec875df91d4a8f1a1a648a (accessed September 28, 2018).
- [21] J. Shu, M. Shui, F. Huang, Y. Ren, Q. Wang, D. Xu, L. Hou, A New Look at Lithium Cobalt Oxide in a Broad Voltage Range for Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 3323–3328. doi:10.1021/jp911994b.
- [22] D.T. Tran, H. Dong, S.D. Walck, S.S. Zhang, Pyrite FeS₂–C composite as a high capacity cathode material of rechargeable lithium batteries, *RSC Adv.* 5 (2015) 87847–87854. doi:10.1039/C5RA18895D.
- [23] Y. Yang, L. Li, H. Fei, Z. Peng, G. Ruan, J.M. Tour, Graphene Nanoribbon/V₂O₅ Cathodes in Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 9590–9594. doi:10.1021/am501969m.
- [24] Y. Kim, Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide Synthesized Using Alkali Chloride Flux: Morphology and Performance As a Cathode Material for Lithium Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 2329–2333. doi:10.1021/am300386j.
- [25] C.-T. Hsieh, C.-T. Pai, Y.-F. Chen, I.-L. Chen, W.-Y. Chen, Preparation of lithium iron phosphate cathode materials with different carbon contents using glucose additive for Li-ion batteries, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1501–1508. doi:10.1016/j.jtice.2013.12.017.
- [26] P. Sengodu, A.D. Deshmukh, Conducting polymers and their inorganic composites for advanced Li-ion batteries: a review, *RSC Adv.* 5 (2015) 42109–42130. doi:10.1039/C4RA17254J.
- [27] T.M. Higgins, S.-H. Park, P.J. King, C. (John) Zhang, N. McEvoy, N.C. Berner, D. Daly, A. Shmeliov, U. Khan, G. Duesberg, V. Nicolosi, J.N. Coleman, A Commercial Conducting Polymer as Both Binder and Conductive Additive for Silicon Nanoparticle-Based Lithium-Ion Battery Negative Electrodes, *ACS Nano*. 10 (2016) 3702–3713. doi:10.1021/acsnano.6b00218.
- [28] S.S. Zhang, T.R. Jow, K. Amine, G.L. Henriksen, LiPF₆ ±EC±EMC electrolyte for Li-ion battery, n.d. https://ac.els-cdn.com/S0378775301009685/1-s2.0-S0378775301009685-main.pdf?_tid=00793d7b-556f-4bcf-bae2-7a9d93819105&acdnat=1538135114_cbabbf2cfe7354102fc9d16216efd80cf (accessed September 28, 2018).
- [29] G.G. Botte, R.E. White, Z. Zhang, Thermal stability of LiPF₆ ±EC:EMC electrolyte for lithium ion batteries, n.d. https://ac.els-cdn.com/S0378775301007467/1-s2.0-S0378775301007467-main.pdf?_tid=df061884-c9de-4544-a6b9-2728daa3a44e&acdnat=1538135130_cac0d1cc428cd73aaa36900efcc70c0b (accessed September 28, 2018).
- [30] S.-I. Tobishima, M. Arakawa, J.-I. Yamaki, Electrolytic properties of LiClO₄—propylene carbonate mixed with amide-solvents for lithium batteries, *Electrochim. Acta*. 33 (1988) 239–244. doi:10.1016/0013-4686(88)80009-4.

- [31] I. Gunawan, B. Sugeng, Synthesis and characterization of PVA blended LiClO₄ as electrolyte material for battery Li-ion Related content Synthesis and characterization of PVA blended LiClO₄ as electrolyte material for battery Li-ion, (n.d.). doi:10.1088/1757-899X/223/1/012039.
- [32] Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, Y. Lu, Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond, (2016). doi:10.1016/j.gee.2016.04.006.
- [33] G.A. Elia, J.-B. Park, Y.-K. Sun, B. Scrosati, J. Hassoun, Role of the Lithium Salt in the Performance of Lithium-Oxygen Batteries: A Comparative Study, *ChemElectroChem*. 1 (2014) 47–50. doi:10.1002/celec.201300160.
- [34] V. Ruiz, A. Pfrang, A. Kriston, N. Omar, P. Van den Bossche, L. Boon-Brett, A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81 (2018) 1427–1452. doi:10.1016/J.RSER.2017.05.195.
- [35] E. Barsoukov, J.R. (James R. Macdonald, Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications, n.d.
- [36] T. Piao, Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes Studied by AC Impedance Measurements, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2794. doi:10.1149/1.1392010.
- [37] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries, n.d. www.elsevier.nl/locate/electacta (accessed September 28, 2018).
- [38] C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little, Electrochemical impedance study of initial lithium ion intercalation into graphite powders, 2001. www.elsevier.nl/locate/electacta (accessed September 28, 2018).
- [39] M.D.L. and, D. Aurbach*, Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium, (1997). doi:10.1021/JP9701909.
- [40] D. Aurbach, B. Markovsky, E. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich, Y. Cohen, New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries, n.d. www.elsevier.com/locate/jpowsour (accessed September 28, 2018).
- [41] M. Hu, Y. Li, S. Li, C. Fu, D. Qin, Z. Li, Lithium-Ion Battery Modeling and Parameter Identification Based on Fractional Theory, *Energy*. (2018). doi:10.1016/J.ENERGY.2018.09.101.
- [42] P. Vyrubal, T. Kazda, Equivalent circuit model parameters extraction for lithium ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy, *J. Energy Storage*. 15 (2018) 23–31. doi:10.1016/J.EST.2017.10.019.
- [43] P.W. (Peter W. Atkins, J. De Paula, Fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013.
- [44] J. Dvorak, J. Koryta, Elektrochemie, 3., Academia, Praha, 1983.
- [45] Co je to elektrochemický zdroj - Časopis Elektro - Odborné časopisy, (n.d.). <http://www.odbornecasopisy.cz/elektro/casopis/tema/co-je-to-elektrochemicky-zdroj--12911> (accessed October 12, 2018).
- [46] Palivové články, (n.d.). <http://h2bus.cz/index.php/cz/technologie/8-palivove-clanky> (accessed October 12, 2018).
- [47] E. Majling, Palivové články – princip funkce a dělení, (n.d.). <http://oenergetice.cz/akumulace-energie/palivove-clanky-princip-funkce-a-deleni/> (accessed October 12, 2018).
- [48] R. Bartoníček, Koroze a protikorozní ochrana kovů, ČSAV, Praha, 1966.
- [49] A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, S.J. Malode, N.P. Shetti, S.S. Shukla, M.N. Nadagouda, T.M.

- Aminabhavi, Electrode materials for lithium-ion batteries, *Mater. Sci. Energy Technol.* 1 (2018) 182–187. doi:10.1016/J.MSET.2018.08.001.
- [50] N.N. (Norman N. Greenwood, A. (Alan) Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Butterworth-Heinemann, 1997.
- [51] Battery Comparison of Energy Density - Cylindrical and Prismatic Cells, (n.d.). <https://www.epectec.com/batteries/cell-comparison.html> (accessed October 4, 2018).
- [52] M.S. WHITTINGHAM, M. S., *Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry*, *Science* (80-.). 192 (1976) 1126–1127. doi:10.1126/science.192.4244.1126.
- [53] S. Fletcher, *Bottled lightning : superbatteries, electric cars, and the new lithium economy*, Hill and Wang, 2011.
- [54] A. Heller, *Electrochemical cell*, 1973. <https://patents.google.com/patent/US3922174> (accessed October 8, 2018).
- [55] J.O. Besenhard, R. Schöllhorn, The discharge reaction mechanism of the MoO₃ electrode in organic electrolytes, *J. Power Sources.* 1 (1976) 267–276. doi:10.1016/0378-7753(76)81004-X.
- [56] J.O. Besenhard, H.P. Fritz, Cathodic reduction of graphite in organic solutions of alkali and NR₄⁺ salts, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 53 (1974) 329–333. doi:10.1016/S0022-0728(74)80146-4.
- [57] J.O. Besenhard, G. Eichinger, High energy density lithium cells: Part I. Electrolytes and anodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 68 (1976) 1–18. doi:10.1016/S0022-0728(76)80298-7.
- [58] S. Basu, C. Zeller, P.J. Flanders, C.D. Fuerst, W.D. Johnson, J.E. Fischer, Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds, *Mater. Sci. Eng.* 38 (1979) 275–283. doi:10.1016/0025-5416(79)90132-0.
- [59] N.A. Godshall, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, Thermodynamic investigations of ternary lithium-transition metal-oxygen cathode materials, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 561–570. doi:10.1016/0025-5408(80)90135-X.
- [60] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO₂ (0, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783–789. doi:10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [61] N.A. Godshall, Lithium transport in ternary lithium-copper-oxygen cathode materials, *Solid State Ionics.* 18–19 (1986) 788–793. doi:10.1016/0167-2738(86)90263-8.
- [62] R. Yazami, P. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *J. Power Sources.* 9 (1983) 365–371. doi:10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [63] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, Lithium insertion into manganese spinels, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 461–472. doi:10.1016/0025-5408(83)90138-1.
- [64] A. Yoshino, US4668595, 1985. https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=US&NR=4668595&KC=&FT=E&locale=en_EP (accessed October 8, 2018).
- [65] A. Manthiram, J.B. Goodenough, Lithium insertion into Fe₂(SO₄)₃ frameworks, *J. Power Sources.* 26 (1989) 403–408. doi:10.1016/0378-7753(89)80153-3.
- [66] B. Huang, Z. Pan, X. Su, L. An, Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives, *J. Power Sources.* 399 (2018) 274–286. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2018.07.116.
- [67] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, Effect of Structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ Redox Couple in Iron Phosphates, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1609. doi:10.1149/1.1837649.
- [68] Z. Lu, J.R. Dahn, US6964828B2 - Cathode compositions for lithium-ion batteries - Google

- Patents, 2001. <https://patents.google.com/patent/US6964828> (accessed October 9, 2018).
- [69] In search of the perfect battery - Case history, (n.d.). <https://www.economist.com/technology-quarterly/2008/03/06/in-search-of-the-perfect-battery> (accessed October 9, 2018).
- [70] BAJ Website | Monthly battery sales statistics, (n.d.). <http://www.baj.or.jp/e/statistics/02.php> (accessed October 9, 2018).
- [71] At long last, new lithium battery tech actually arrives on the market (and might already be in your smartphone) - ExtremeTech, (n.d.). <http://www.extremetech.com/extreme/174477-at-long-last-new-lithium-battery-tech-actually-arrives-on-the-market-and-might-already-be-in-your-smartphone> (accessed October 9, 2018).
- [72] J. Deign, Switching From Lithium-Ion Could Be Harder Than You Think | Greentech Media, (n.d.). <https://www.greentechmedia.com/articles/read/switching-from-lithium-ion-could-be-harder-than-you-think#gs.fZIMATU> (accessed October 9, 2018).
- [73] H.J. Bergveld, W.S. Kruijt, P.H.L. Notten, Basic information on batteries, in: *Batter. Manag. Syst.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2002: pp. 31–53. doi:10.1007/978-94-017-0843-2_3.
- [74] U. Westerhoff, T. Kroker, K. Kurbach, M. Kurrat, Electrochemical impedance spectroscopy based estimation of the state of charge of lithium-ion batteries, *J. Energy Storage*. 8 (2016) 244–256. doi:10.1016/J.EST.2016.09.001.
- [75] S.J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, D.L. Wood, The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, *Carbon N. Y.* 105 (2016) 52–76. doi:10.1016/J.CARBON.2016.04.008.
- [76] I. Belharouak, G.M. Koenig, K. Amine, Electrochemistry and safety of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and graphite anodes paired with LiMn_2O_4 for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications, *J. Power Sources*. 196 (2011) 10344–10350. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.08.079.
- [77] A. Patil, V. Patil, D.W. Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, S.-J. Yoon, Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, (2007). doi:10.1016/j.materresbull.2007.08.031.
- [78] R. Yazami, Y.F. Reynier, Mechanism of self-discharge in graphite-lithium anode, 2002. www.elsevier.com/locate/electacta (accessed October 22, 2018).
- [79] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries [†], *Chem. Mater.* 22 (2010) 587–603. doi:10.1021/cm901452z.
- [80] M. Bakierska, M. Świątosławski, K. Chudzik, M. Lis, M. Molenda, Enhancing the lithium ion diffusivity in LiMn_2O_4 -y S y cathode materials through potassium doping A R T I C L E I N F O Keywords: High power Li-ion battery Cathode material LiMn_2O_4 spinel Doping Diffusion coefficient, (2018). doi:10.1016/j.ssi.2018.01.014.
- [81] S. Kalluri, M. Yoon, M. Jo, S. Park, S. Myeong, J. Kim, S.X. Dou, Z. Guo, J. Cho, Surface Engineering Strategies of Layered LiCoO_2 Cathode Material to Realize High-Energy and High-Voltage Li-Ion Cells, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1601507. doi:10.1002/aenm.201601507.
- [82] X. Xu, Z. Meng, X. Zhu, S. Zhang, W.-Q. Han, Biomass carbon composited FeS_2 as cathode materials for high-rate rechargeable lithium-ion battery, *J. Power Sources*. 380 (2018) 12–17. doi:10.1016/J.JPOWSOUR.2018.01.057.
- [83] L. Cao, L. Kou, J. Li, J. Huang, J. Yang, Y. Wang, Nitrogen-doped carbon-coated V_2O_5 nanocomposite as cathode materials for lithium-ion battery, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 10270–10279. doi:10.1007/s10853-018-2238-z.
- [84] D.-H. Seo, K.-Y. Park, H. Kim, S.-K. Jung, M.-S. Park, K. Kang, Intrinsic Nanodomains in Triplite LiFeSO_4F and Its Implication in Lithium-Ion Diffusion, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1701408. doi:10.1002/aenm.201701408.

- [85] D. Tang, W. Zhang, Z.-A. Qiao, Y. Liu, D. Wang, Polyanthraquinone/CNT nanocomposites as cathodes for rechargeable lithium ion batteries, (2018). doi:10.1016/j.matlet.2017.11.119.
- [86] M. Ghorbanzadeh, E. Allahyari, R. Riahiyar, S.M.M. Hadavi, Effect of Al and Zr co-doping on electrochemical performance of cathode $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ for Li-ion battery, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 1155–1163. doi:10.1007/s10008-017-3824-8.
- [87] N. Rapulenyane, E. Ferg, H. Luo, High-performance $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials prepared through a facile one-pot co-precipitation process for lithium ion batteries, (2018). doi:10.1016/j.jallcom.2018.05.207.
- [88] Q. Li, Z. Wen, C. Fan, T. Zeng, S. Han, Chemical reaction characteristics, structural transformation and electrochemical performances of new cathode $\text{LiVPO}_4/\text{F/C}$ synthesized by a novel one-step method for lithium ion batteries, *RSC Adv.* 8 (2018) 7044–7054. doi:10.1039/C8RA00370J.
- [89] X. Shen, Z. Tian, R. Fan, L. Shao, D. Zhang, G. Cao, L. Kou, Y. Bai, Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery, *J. Energy Chem.* 27 (2018) 1067–1090. doi:10.1016/J.JECHEM.2017.12.012.
- [90] Y. Han, N. Lin, T. Xu, T. Li, J. Tian, Y. Zhu, Y. Qian, An amorphous Si material with a sponge-like structure as an anode for Li-ion and Na-ion batteries, *Nanoscale.* 10 (2018) 3153–3158. doi:10.1039/C7NR08886H.
- [91] M. Tang, H. Li, E. Wang, C. Wang, Carbonyl polymeric electrode materials for metal-ion batteries, *Chinese Chem. Lett.* 29 (2018) 232–244. doi:10.1016/J.CCLET.2017.09.005.
- [92] W. Pi, T. Mei, J. Li, J. Wang, J. Li, X. Wang, Durian-like NiS_2 @rGO nanocomposites and their enhanced rate performance ARTICLE INFO, (2018). doi:10.1016/j.cej.2017.10.142.
- [93] S.H. Kim, J.Y. Lee, Y.S. Yoon, Effect of composite structure on capacity instability of SnO_2 -Coated multiwalled carbon nanotube composite anode, (2018). doi:10.1016/j.jallcom.2018.01.283.
- [94] J. Ren, R.-P. Ren, Y.-K. Lv, A New Anode for Lithium-Ion Batteries Based on Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene: Improved Performance through a Binary Network Design, *Chem. - An Asian J.* 13 (2018) 1223–1227. doi:10.1002/asia.201800220.
- [95] Y. Tan, L. Chen, H. Chen, Q. Hou, X. Chen, Synthesis of a symmetric bundle-shaped Sb_2O_3 and its application for anode materials in lithium ion batteries, (2018). doi:10.1016/j.matlet.2017.10.080.
- [96] H. Zhou, P. Lv, X. Xia, J. Zhang, J. Yu, Z. Pang, H. Qiao, Q. Wei, MoS_2 nanograins doped TiO_2 nanofibers as intensified anodes for lithium ion batteries, (2018). doi:10.1016/j.matlet.2018.01.149.
- [97] A.R. Kiani-Rashid, S.A. Rounaghi, The New Methods of Graphite Nodules Detection in Ductile Cast Iron, *Mater. Manuf. Process.* 26 (2011) 242–248. doi:10.1080/10426914.2010.520788.
- [98] J. Libich, Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory; Ing. Jiří Libich, Ph.D. (2015 - 87386) – VUT v Brně, Vysoké Učení Technické v Brně, 2016. <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/87386> (accessed October 28, 2018).
- [99] Canada Carbon - Graphite, (n.d.). <https://www.canadacarbon.com/what-is-graphite> (accessed October 29, 2018).
- [100] #Graphite: Flake prices rising in #China on higher demand and environmental closures | A Blog for Browsing Mining, Mineral Processing, and Metals Info, (n.d.). <https://nanthavictor.com/2017/10/11/graphite-flake-prices-rising-in-china-on-higher-demand-and-environmental-closures/> (accessed October 29, 2018).
- [101] S. Choi, G. Jung, J.E. Kim, T. Kim, K.S. Suh, Lithium intercalated graphite with preformed

- passivation layer as superior anode for Lithium ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 455 (2018) 367–372. doi:10.1016/J.APSUSC.2018.05.229.
- [102] H. Liu, C.P. Grey, Influence of particle size, cycling rate and temperature on the lithiation process of anatase TiO_2 , *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 6433–6446. doi:10.1039/C6TA00673F.
- [103] M. Vijayakumar, G. Hirankumar, M.S. Bhuvaneswari, S. Selvasekarapandian, Influence of B_2O_3 doping on conductivity of LiTiO_2 electrode material, *J. Power Sources* 117 (2003) 143–147. doi:10.1016/S0378-7753(03)00110-1.
- [104] C. Zhang, D. Shao, J. Yu, L. Zhang, X. Huang, D. Xu, X. Yu, Synthesis and electrochemical performance of cubic Co-doped $\text{Li}_{4/5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for high-performance lithium-ion batteries, (2016). doi:10.1016/j.jelechem.2016.07.017.
- [105] P. Yu, B.N. Popov, J.A. Ritter, R.E. White, Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite, *J. Electrochem. Soc.* (1999) 8–14. doi:10.1149/1.1391556.
- [106] E. Deiss, Spurious chemical diffusion coefficients of Li^+ in electrode materials evaluated with GITT, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2927–2932. doi:10.1016/j.electacta.2004.11.042.
- [107] M. Bogdan, D. Brugger, W. Rosenstiel, B. Speiser, Estimation of diffusion coefficients from voltammetric signals by support vector and gaussian process regression, *J. Cheminform.* 6 (2014). doi:10.1186/1758-2946-6-30.
- [108] C. Ho, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, Application of A-C Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 343–350. doi:10.1149/1.2129668.
- [109] Basics of EIS: Electrochemical Research-Impedance, (n.d.). <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (accessed September 11, 2018).
- [110] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008. doi:10.1002/9780470381588.
- [111] V. Vermeeren, L. Michiels, Evolution towards the implementation of point-of-care biosensors, in: *Biosens. Heal. Environ. Biosecurity*, InTech, 2011. doi:10.5772/19432.
- [112] B.S. Haran, B.N. Popov, R.E. White, Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy, *J. Power Sources* 75 (1998) 56–63. doi:10.1016/S0378-7753(98)00092-5.
- [113] T.J. Willis, D.G. Porter, D.J. Voneshen, S. Uthayakumar, F. Demmel, M.J. Gutmann, M. Roger, K. Refson, J.P. Goff, Diffusion mechanism in the sodium-ion battery material sodium cobaltate, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–10. doi:10.1038/s41598-018-21354-5.

ZOZNAM SKRATIEK A SYMBOLOV

AFM	mikroskopia atomárných síl
BET	Brunauer-Emett-Teller izoterma
CE	protielektróda
CV	cyklická voltametria
CPE	prvok konštantného fázového posunu
DEC	dietylster kyseliny uhličitej
DMC	dimetylster kyseliny uhličitej
EDS	energiivo disperzná spektroskopia
EIS	elektrochemická impedančná spektroskopia
EMN	elektromotorické napätie
EO	ekvivalentný obvod
EV	elektrické vozidlo
FTIR	infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
GCPL	galvanostatické cyklovanie s obmedzením potenciálu
GO	oxid grafénu
HOMO	najvyšší obsadený molekulový orbitál
IEEE	inštitút pre elektrotechnické a elektronické inžinierstvo
IUPAC	medzinárodná únia pre čistú a aplikovanú chémiu
LIB	lítium-iónová batéria/akumulátor
LTO	titanitan lítny
LUMO	najnižší neobsadený molekulový orbitál
NMR	nukleárna magnetická rezonancia
OCV	potenciál nezaťaženej obvodu
PVDF	polyvinylidén difluorid
RE	referenčná elektróda
RS	Ramanova spektroskopia
SIB	sodno-iónové batérie/akumulátory
SEI	pevná vrstva na rozhraní elektróda/elektrolyt
SEM	rastrovacia elektrónová mikroskopia
SHE	štandardná vodíková elektróda
SOC	stav nabitia
SIMS	sekundárna iónová hmotnostná spektroskopia
STM	rastrovacia tunelovacia mikroskopia
TEM	transmisná elektrónová mikroskopia
XPS	röntgenová fotoelektrónová spektroskopia
XRD	röntgenová difrakcia
WE	pracovná elektróda

ZOZNAM OBRÁZKOV

OBR. 2.1: PRINCÍP ČINNOSTI VODÍKOVÉHO PALIVOVÉHO ČLÁNKU [46]	5
OBR. 3.1: DIAGRAM HUSTOTY ENERGIE NA JEDNOTKU HMOTNOSTI A JEDNOTKU OBJEMU PRE BEŽNÉ ELEKTRICKÉ ZDROJE (ÚDAJE Z ROKU 2009) [51]	7
OBR. 3.2: VÝVOJ PREDAJOV EV NA SVETOVÝCH TRHOCH V 10-TISÍCOCH KUSOV [66]	9
OBR. 3.3: SCHÉMA LIB ZDROJA, ELEKTROCHEMICKÝ SYSTÉM $\text{LiCOO}_2/\text{Li}^+/\text{ELEKTROLYT}/\text{GRAFIT}$ [3]	14
OBR. 3.4: ENERGETICKÁ SCHÉMA MOLEKULOVÝCH ORBITÁLOV PRE SYSTÉM ANÓDA/ELEKTROLYT/KATÓDA LIB ČLÁNKU, PRÍPAD TVORBY SEI VRSTVY NA ROZHRANÍ ELEKTROD [79]	16
OBR. 3.5: SCHÉMA PROCESOV VEDÚCICH K TVORBE SEI S RÔZNYM CHEMICKÝM ZLOŽENÍM V ZÁVISLOSTI OD POTENCIÁLU NA GRAFITOVEJ ANÓDE PRE RÔZNE ELEKTROLYTY: ETYLESTER KYSELINY UHLÍČITEJ (EC) A PROPYLESTER KYSELINY UHLÍČITEJ (PC) [75] ..	17
OBR. 3.6: POSTUP PRÍPRAVY KOMPOZITU BIOMASA-UHLÍK@ FES_2 [82]	18
OBR. 3.7: PRÍPRAVA KOMPOZITU DUSÍKOM DOPOVANÉHO UHLÍKOVÝ POVLAKU/ V_2O_5 HYDROTERMÁLNOU CESTOU [83]	18
OBR. 3.8: SCHÉMA SYNTETICKÉHO POSTUPU NA PRÍPRAVU NANOKOMPOZITU $\text{NIS}_2@\text{RGO}$ [92]	20
OBR. 3.9: SEM SNÍMKY PRIPRAVENÉHO SB_2O_3 TVARU ZVÄZKU [95]	21
OBR. 3.10: KRYŠTALOGRAFICKÉ USPORIADANIE ATÓMOV C V ŠTRUKTÚRE A-GRAFITU [97]	22
OBR. 3.11: ŽILNÝ GRAFIT [99]	23
OBR. 3.12: SEM SNÍMOK MORFOLÓGIE VLOČKOVÉHO GRAFITU [100]	23
OBR. 3.13: DVOJKROKOVÝ PROCES PRÍPRAVY LI INTERKALOVANÉHO GRAFITU S RIADENOU TVORBOU PASÍVNEJ VRSTVY [101]	25
OBR. 3.14: KRYŠTALICKÉ ŠTRUKTÚRY: (A) TETRAGONÁLNY A- TIO_2 , (B) ORTOROMBICKÝ B- $\text{Li}_{0.5}\text{TIO}_2$ A (C) TETRAGONÁLNY Γ - LiTIO_2 [102]	26
OBR. 3.15: ZÁVISLOSŤ IMAGINÁRNEJ ZLOŽKY IMPEDANCIE NA REÁLNEJ, NYQUISTOV DIAGRAM [111]	30
OBR. 3.16: ZÁVISLOSŤ MODULU $ z $ A FÁZOVÉHO UHLU NA FREKVENCII, BODEHO DIAGRAM .	30
OBR. 3.17: REPREZENTÁCIA PRENOSU HMOTY V EIS SPEKTRE LIB[42]	32
OBR. 3.18: TYPICKÝ EO POUŽÍVANÝ NA INTERPRETÁCIU NAMERANÝCH SPEKTIER LIB, ZAHŔŇA: ODPOR ELEKTROLYTU $R(\text{SOL})$, DVA (NIEKEDY AŽ 4) RC ČLENY PREDSTAVUJÚCE DIFÚZIU PEVNOU VRSTVOU (FILM) A KAPACITNÉ SPRÁVANIE DVOJVRSTVY (DL), WARBURGOV PRVOK (SSD) VYJADRUJÚCI DIFÚZIU PEVNOU FÁZOU A PROCESY V PEVNEJ FÁZE A MEDZIFÁZOVÝ PRVOK SPOJENÝ S INTERKALÁCIU (IC) (POTENCIÁLOVO ZÁVISLÁ ODOZVA) [74]	33
OBR. 5.1: SCHÉMA RANDESOVHO OBVODU VRÁTANE DIFÚZNEHO WARBURGOVHO PRVKU .	40
OBR. 5.2: SEM SNÍMKY AKTÍVNYCH ČASTÍC PRÍRODNÉHO GRAFITU 280H ASBURY CARBONS INC., PÔVODOM ZO SRÍ LANKY PRI ZVÄČŠENÍ: A) 500×, B) V DETAILE 20 000×	41
OBR. 5.3: HRANICE ČASTÍC PRÍRODNÉHO GRAFITU 280H STANOVENÉ OBRAZOVOU ANALÝZOU IMAGEJ	42
OBR. 5.4: SEM SNÍMKY AKTÍVNYCH ČASTÍC Na_xTIO_2 (ZLÚČENINA $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) PRI ZVÄČŠENÍ: A) 500×, B) V DETAILE 20 000×	42
OBR. 5.5: HRANICE ČASTÍC Na_xTIO_2 STANOVENÉ OBRAZOVOU ANALÝZOU IMAGEJ	43

OBR. 5.6: PARAMETRE EIS TESTOV ELEKTRÓD PREVEDENÝCH V POTENCIOSTATICKOM REŽIME	44
OBR. 5.7: MODEL EO S DIFÚZNYM PRVKOM UVAŽUJÚCI DIFÚZIU ZA REŠTRIKTÍVNYCH PODMIENOK V PEVNOM STAVE	44
OBR. 5.8: MODEL EO S DIFÚZNYM PRVKOM UVAŽUJÚCI DIFÚZIU ZA REŠTRIKTÍVNYCH PODMIENOK V PEVNOM STAVE A DVOMA KAPACITNÝMI VETVAMI	44
OBR. 5.9: NYQUISTOVA IMPEDANČNÁ KRIVKA ELEKTRÓDY Z PRÍRODNÉHO GRAFITU 280H.....	46
OBR. 5.10: NYQUISTOVA IMPEDANČNÁ KRIVKA ELEKTRÓDY Z Na_xTlO_2 (MOLEKULA $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) MERANÁ V ELEKTROLYTE B	47
OBR. 5.11: NYQUISTOVA IMPEDANČNÁ KRIVKA ELEKTRÓDY Z Na_xTlO_2 (MOLEKULA $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) MERANÁ V ELEKTROLYTE C	48
OBR. 6.1: VÝVOJ ODPORU R_1 CYKLOVANÍM ELEKTRÓD	49
OBR. 6.2: VÝVOJ CPE PARAMETRA Q_2 CYKLOVANÍM ELEKTRÓD	50
OBR. 6.3: VÝVOJ FRAKČNÉHO KOEFICIENTU A_2 CYKLOVANÍM ELEKTRÓD	50
OBR. 6.4: VÝVOJ CPE PARAMETRA Q_3 CYKLOVANÍM ELEKTRÓD	51
OBR. 6.5: VÝVOJ FRAKČNÉHO KOEFICIENTU A_3 CYKLOVANÍM ELEKTRÓD	51
OBR. 6.6: VÝVOJ ODPORU R_2 CYKLOVANÍM ELEKTRÓD	52
OBR. 6.7: VÝVOJ ODPORU R_3 CYKLOVANÍM ELEKTRÓD	53
OBR. 6.8: PRIEBEH DIFÚZNEHO KOEFICIENTU POČAS CYKLOVANIA U ŠTUDOVANÝCH MATERIÁLOV.....	54
OBR. 6.9: ZÁVISLOSŤ DIFÚZNEHO KOEFICIENTU NA NA INTERKALAČNOM KOEFICIENTE U KOBALTITANU SODNÉHO STANOVENÉ METÓDOU PITT [113].....	56

ZOZNAM TABULIEK

TAB. 2.1: ELEKTROCHEMICKÁ RADA NAPÄTIA KOVOV [48,49]	6
TAB. 3.1: ŠPECIFICKÉ PARAMETRE LIB ZDROJOV PODĽA TYPICKÉHO CHEMICKÉHO ZLOŽENIA [51]	10
TAB. 3.2: ELEMENTÁRNE OBVODOVÉ KOMPONENTY PRE ANALÝZU EIS DÁT [35,109,110]	32
TAB. 5.1: ZLOŽENIE ELEKTROLYTOV POUŽITÝCH PRI EXPERIMENTOCH	36
TAB. 5.2: VEĽKOSŤ POVRCHU ZÍSKANÁ Z BET A DĹŽKA ČASTÍC PRÍRODNÉHO GRAFITU 280H STANOVENÁ OBRAZOVOU ANALÝZOU	41
TAB. 5.3: VEĽKOSŤ POVRCHU ZÍSKANÁ Z BET A DĹŽKA ČASTÍC Na_xTiO_2 (MOLEKULA $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) STANOVENÁ OBRAZOVOU ANALÝZOU	43
TAB. 5.4: VÝSLEDKY FITU IMPEDANČNÝCH KRIVIEK TESTOVANÉHO PRÍRODNÉHO GRAFITU 280H	46
TAB. 5.5: VÝSLEDKY FITU IMPEDANČNÝCH KRIVIEK TESTOVANÉHO Na_xTiO_2 , ROZTOK B.	48
TAB. 5.6: VÝSLEDKY FITU IMPEDANČNÝCH KRIVIEK TESTOVANÉHO Na_xTiO_2 , ROZTOK C.	48
TAB. 6.1: STANOVENIE DIFÚZNEHO KOEFICIENTU U PRIPRAVENÝCH VZORIEK	54
TAB. 6.2: STANOVENIE DIFÚZNEHO KOEFICIENTU U CYKLOVANÝCH VZORIEK	54